1.90

REVISTA DE CHIMIE

E 1446

R 1990 -04- 27

REFERATIVA

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

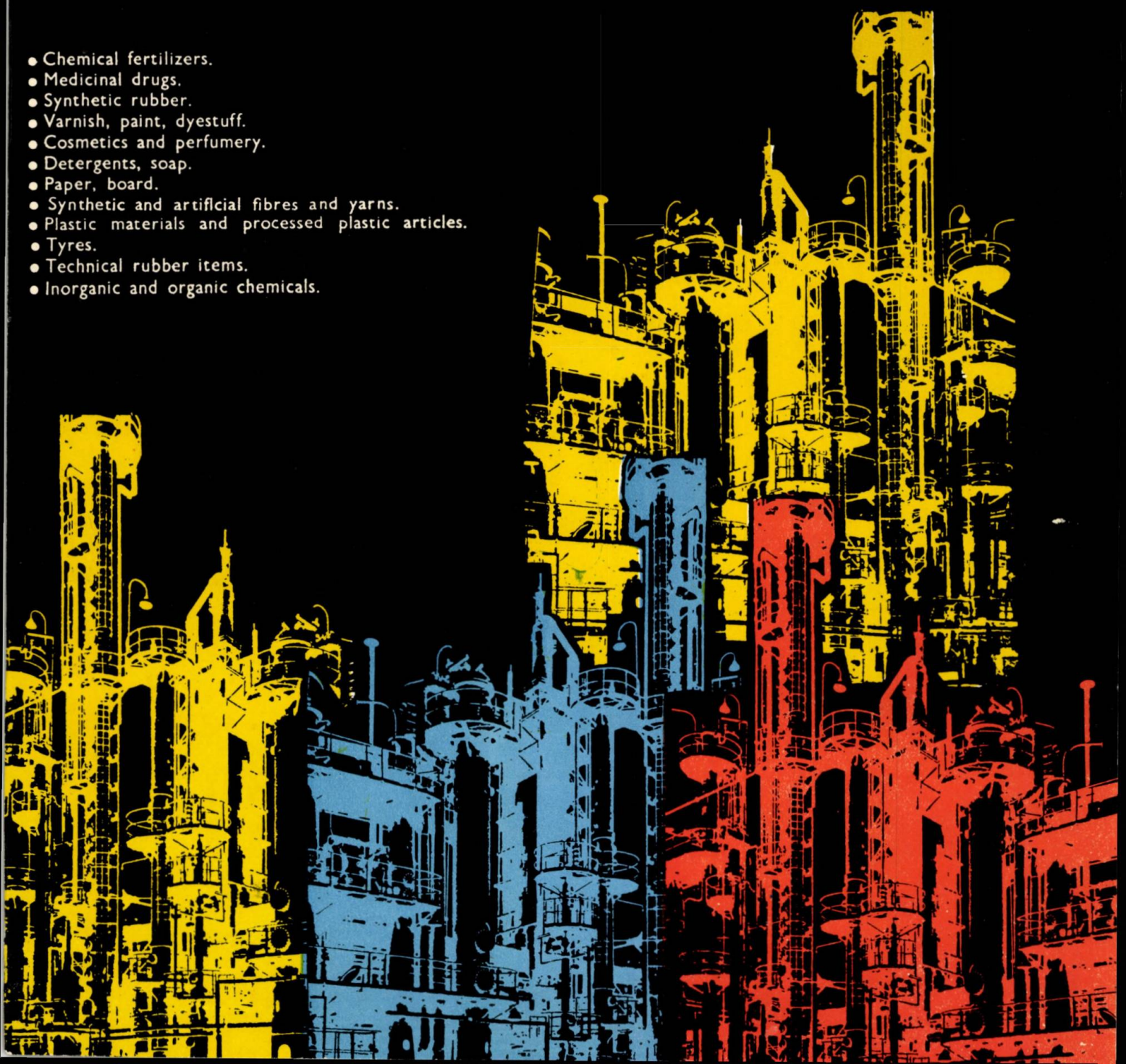
București
România

Ianuarie 1990
vol. 40 — pag. 1 — 108
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (1)—1—108 (1990)

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and artificial fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



1990 JUL 17

REVISTA DE CHIMIE

București • România

ianuarie 1990
vol. 41, pag. 1 — 108
Chem. Abs:
RCBUAU 41 (1) 1 — 108
(1990)

1

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR OSZTÁLY

V. VASILIONI, M. DĂRĂBANȚU, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR și E. COTORA
Studii structurale și sintetice asupra unor 4-fenil-1,3-dioxani substituiți. II 5

Ș. FETTI, E. COTORA, L. BEU, G. BORA și A. NICOLA
Optimizarea sintezei 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidei 11

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE și C. BORNAZ
Structura și reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie și de formare a unor nitrili, alfa, beta-nesaturați derivați de la benziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril 15

A. BOTAR, A. PĂTRUȚ și G. MARCU
Heteropolianioni transportori de dioxigen. II. Structura heteropolianionilor (2) 19

I. N. TODEA și R. Z. TUDOSE
Fluidizarea continuă cu contact diferențial. V. Model mixt pentru curgerea fazei solide 25

D. RUSU
Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente utilizind metode din domeniul inteligenței artificiale. II. Sinteza sistemelor de coloane de distilare folosind metode de căutare euristică—utilizarea de reguli euristice 34

V. RADCENCO
Redefinirea exergiei fluxurilor de căldură și substanță pe baza principiului generării minime a entropiei 40

C. LUCA, G. MIHĂILĂ și A. POPA
Noi tipuri de compuși de incluziune. III. Utilizarea compușilor de incluziune în cromatografie 50

A. DĂNEȚ și M. POPESCU
Determinarea spectrofotometrică prin extracție a mercurului cu rodamină B 59

O. GEORGESCU, M. STOICA, C. TOMESCU și F. BEJAN
Contribuții la studiul coroziunii oțelurilor inoxidabile austenitice în soluție de apă oxigenată — acid sulfuric 63

R. IATAN, M. JUGĂNARU și M. ȘTEFĂNESCU
Calculul și construcția tamburelor centrifugelor. II. Stări de deformații și de tensiuni în fundurile circulare plane 67

SCURTE COMUNICĂRI

A. CĂLUȘARU
Descărcarea hidrogenului la supratensiuni foarte mici mediată de complecși Co-2-mercaptobenztiazol în sisteme conținînd Co(III) 75

M. CONTINEANU și J. CONSTANTINESCU
Cinetica radiolizei $BaCrO_4$ policristalin 77

Biotehnologie 88 • Brevete 10, 14, 18, 33, 39, 58, 66 • Cronică 4, 90 • Documentare 91 • Noutăți pe meridiane 80
Index alfabetic de autori și subiecte pe anul 1989, 100

CONTENTS

V. VASILIONI, M. DĂRĂBANȚU, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR, V. COTORA
Structural and Synthetic Studies of the 4-Phenyl-1,3-Dioxane Class. II 5

Ş. FETTI, E. COTORA, L. BEU, G BORA, A. NICOLA
Optimization of the Synthesis of 2-Amine-5-Phenylthiomethoxy Cetanilide 11

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZAN, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ
Structure and Reactivity of Nitriles Combustion and Formation Heat of α, β — Unsaturated Rutiles Derived from Benzilidene-1 H—Benzimidezol-2-Acetonitrile 15

A. BOTAR, A. PĂTRUȚ, C. MARCU
Dioxygen Carrying Heteropolyanions. II. Structure of Heteropolyanions (2) 19

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. V. Mixed Model for Solid Phase Flow 25

D. RUSU
Synthesis by Artificial Intelligence of Distillation Sequences for the Separation of Multicomponent Mixtures. I. Synthesis of Distillation Sequences by Blind-Search Methods 34

V. RADCENCO
Redefining of Heat and Substance Energy Flux Concepts Starting from Minimum Entropy Generation 40

C. LUCA, G. MIHĂILĂ, A. POPA
New Types of Inclusion Compounds. III. Application of Inclusion Compounds to Chromatography 50

A. DĂNEȚ, M. POPESCU
Spectrophotometrical Extraction Determination of Mercury with B Rhodamine 59

O. GEORGESCU, M. STOICA, C. TOMESCU, F. BEJAN
Contributions to the Study of Austenitic Stainless-Steels Corrosion in a Hydrogen Dioxide-Sulphuric Acid Solution 63

R. IATAN, M. JUGĂNARU, M. ȘTEFĂNESCU
Calculation and Construction of Centrifuge Drums. II Stress and Strain States of the Flat Circular Bottoms 67

BRIEF REPORTS

A. CĂLUȘARU
Hydrogen Discharge at Very Low Overvoltages Determined by Co-2-Mercaptobenzothiazole in Co(III) Containing Systems 75

M. CONTINEANU, J. CONSTANTINESCU
Kinetics of Polycrystalline $BaCrO_4$ Radiolysis 77

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В. ВАСИЛИОНИ, М. ДЭРЭБАНЦУ, С. МАГЕР, Л. ФЭЙ, К. ФОДОР, Э. КОТОРА
Структурное и синтетическое изучение соединений класса 4-фенил-1,3-диоксанов. II 5

Ш. ФЕТТИ, Э. КОТОРА, Л. БЕУ, Г. БОРА, А. НИКОЛА
Оптимизация синтеза 2-амино-5-фенилтиометоксиацетанилида 11

Д. ЗЭВОЯНУ, И, ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, К. БОРНАЗ
Структура и реакционная способность нитрилов. Теплота сгорания и получения некоторых α, β ненасыщенных нитрилов, производных от бензилиден—Н—бензимидазол—2 ацетонитрила 15

А. БОТАР, А, ПЭТРУЦ, Г. МАРКУ
Гетерополианионы переносчики дикислорода. II. Структура гетеро-полианионов (2) 19

И. Н. ТОДЯ, З. ДУДОСЕ
Непрерывное ожижение с дифференциальным контактом. V. Смешанная модель течения твёрдой фазы 25

Д· РУСУ
Синтез систем перегонных колонн для разделения многокомпонентных смесей с использованием методов из области искусственной интеллигенции. I. Синтез систем перегонных колонн с использованием методов неинформированного поиска 34

В. РАДЧЕНКО
Переопределение понятий энергии потоков тепла и вещества на основе принципа минимального генерирования энтропии 40

К. ЛУКА, Г. МИХЭИЛЭ, А. ПОПА
Новые типы соединений включения. III. Использование соединений включения в хроматографии 50

А. ДЭНЕЦ, М. ПОПЕСКУ
Спектрофотометрическое определение при помощи извлечения ртути родамином Б 59

О. ДЖОРДЖЕСКУ, М. СТОЙКА, К. ТОМЕСКУ, Ф. БЕЖАН
К изучению коррозии нержавеющих аустенитных сталей в растворе перекись водорода — серная кислота 63

Р. ИАТАН, М. ЖУГЭНАРУ, М. ШТЕФЭНЕСКУ
Расчёт и конструкция корзин центрифуг. II. Состояния деформаций и напряжений плоских круглых дниц 67

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. КЭЛУШАРУ
Разряд водорода при очень малых сверхнапряжениях посредством комплексов Co-2-меркаптобензтиазол в системах, содержащих Co(III) 75

М. КОНТИНЯНУ, Ж. КОНСТАНТИНЕСКУ
Кинетика радиолиза поликристаллического $BaCrO_4$ 77

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşt, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

V. VASILIONI, M. DĂRĂBANŢU, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR, E. COTORA

Struktur- und Syntheseuntersuchungen in der Klasse einiger substituerter 4-Phenyl-1,3-dioxane. II 5

Ş. FETTI, E. COTORA L. BEU, G. BORA, A. NICOLA

Optimierung der Synthese von 2-Amin-5-phenylthyomethoxy-acetanilid 11

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Struktur und Reaktivität der Nitrile. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger ungesättigter von Benziliden-1H-benzimidasol-2-acetonitril anfallender α-, β-Nitrile 15

A. BOTAR, A. PĂTRUŢ, G. MARCU

Dioxygentragende Heteropolyanionen. II. Struktur der Heteropolyanionen (2) 19

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE

Kontinuierliche Verflüssigung mit Differentialkontakt. V. Gemischtes Modell der Strömung der festen Phase 25

D. RUSU

Synthese der Systeme der Destillationssäulen zur Trennung der Mehrkomponentengemische durch Anwendung der Methoden aus dem Bereich der künstlichen Intelligenz. I. Synthese der Systeme der Destillationssäulen mit Hilfe der uninformierten Suchmethode 34

V. RADCENCO

Nachdefinition der Energiewerte der Wärme- und Stoff-Flüsse aufgrund der minimalen Bildung der Entropie 40

C. LUCA, G. MIHĂILĂ, A. POPA

Neue Typen von Einschlussverbindungen. III. Anwendung der Einschlussverbindungen in der Chromatographie 50

A. DĂNEŢ, M. POPESCU

Spektrofotometrische Extraktionsbestimmung von Quecksilber mit Rodamin B 59

O. GEORGESCU, M. STOICA, C. TOMESCU, F. BEJAN

Beiträge zur Untersuchung der Korrosion der nicht rostenden Austenitstähle in Wasserstoffperoxid-Schwefelsäure-Lösungen 63

E. IATAN, M. JUGĂNARU, M. ŞTEFĂNESCU

Rechnung und Bau der Zentrifugentrommel. II. Umformungs- und Spannungszustände in den flachen kreisförmigen Böden 67

KURZBERICHTE

A. CĂLUŞARU

Entladung von Wasserstoff bei sehr kleinen Überspannungen mit Hilfe von Co-2-Merkaptobenzthyasol-Komplexverbindungen in Co(III)-haltigen Systemen 75

M. CONTINEANU, J. CONSTANTINESCU

Kinetik der Radiolyse von polykristallinem $BaCrO_4$ 77

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12–202, România

SOMMAIRE

V. VASILONI, M. DĂRĂBANŢU, S. MAGER, L. FEY, C. FODOR, E. COTORA

Etudes structurales et synthétiques sur quelques 4-phényl-1,3-dioxanes substitués. II. 5

Ş. FETTI, E. COTORA, L. BEU, G. BORA, A. NICOLA

Optimisation de la synthèse de 2-amino-5-phénylthiométhoxy-acétanilide 11

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure et réactivité des nitriles. Chaleur de combustion et de la formation de quelques nitriles alpha, béta-nonsaturés, dérivés du benzylidène—1H—benzimidazol-2-acétonitril 15

A. BOTAR, A. PĂTRUŢ, G. MARCU

Hétéropolyanions transporteurs de dioxygène. II. Structure des hétéropolyanions (2) 19

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE

Fluidisation continue à contact différentiel. V. Modèle mixte pour l'écoulement de la phase solide 25

D. RUSU

Synthèse des systèmes de colonnes de distilation pour la séparation des mélanges multicomposants en utilisant les méthodes du domaine de l'intelligeance artificielle. I. Synthèse des systèmes de colonnes de distilation en utilisant des méthodes de recherche noninformée 34

V. RADCENCO

Rédéfinition de d'énergie des flux de chaleur et substance à base du principe de la génération minimale de l'entropie 40

C. LUCA, G. MIHĂILĂ, A. POPA

Nouveaux types de composés d'inclusion. III. Utilisation des composés d'inclusion en chromatographie 50

A. DĂNEŢ, M. POPESCU

Détermination spectrophotométrique par extraction du mercure à rodamine B 59

O. GEORGESCU, M. STOICA, C. TOMEŞCU, F. BEJAN

Contribution à l'étude de la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en solution d'eau oxygénée-acide sulfurique 63

R. IATAN, M. JUGĂNARU, M. ŞTEFĂNESCU

Calcul et construction des tambours des centrifuges. II. Etats de déformations et de tensions des fonds circulaires planes 67

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. CĂLUŞARU

Décharge de l'hydrogène à de très petites supratensions par l'intermède de complexes Co-2-mercaptobenzthiazol en systèmes qui contientent Co(III) 75

M. CONTINEANU, J.CONSTANTINESCU

Cinétique de la radiolyse $BaCrO_4$ polycristalin 77

Les persones désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

A VI-a Consfătuire tehnico-ştiinţifică

"Materiale şi metode noi pentru combaterea coroziunii"

Piatra-Neamţ, 6—8 sept. 1989

Preocupaţi în permanenţă de problemele pe care le ridică coroziunea şi implicaţiile ei economice, specialiştii din acest domeniu s-au întîlnit, în zilele de 6—8 septembrie, în cadrul celei de-a VI-a consfătuiri „Materiale şi metode noi pentru combaterea coroziunii", la care au fost prezentate cele mai noi realizări în acest domeniu din ţara noastră. Prin tematica sa, consfătuirea a abordat probleme referitoare la studiul atît al formelor de coroziune, cît şi al combaterii acesteia fie prin acoperiri protectoare, fie cu ajutorul inhibitorilor de coroziune sau al protecţiilor electrochimice.

Lucrările consfătuirii organizate de către Centrul de Chimie Fizică—Bucureşti, cu sprijinul Centrului de Cercetări pentru Fibre Chimice—Săvineşti, s-au desfăşurat în cadrul a două secţiuni: I: „Forme specifice de coroziune. Inhibitori de coroziune". II: „Protecţie electrochimică. Acoperiri protectoare".

La deschiderea consfătuirii a fost susţinută Conferinţa plenară: „Dielectrodul de coroziune în circuit deschis şi închis", de dr. ing. Nicolae Bonciocat (Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Bucureşti), în care s-a arătat că evoluţia unui dielectrod de coroziune în circuit deschis şi în absenţa agitării soluţiei electrolitice este descrisă de o ecuaţie integrală Abel în raport cu densitatea curentului de coroziune şi s-a fundamentat o tehnică experimentală nestaţionară pentru determinarea vitezei de coroziune, bazată pe integrarea densităţii de curent în timp, ca urmare a aplicării unei polarizări constante dielectrodului de coroziune.

În secţiunea I au fost prezentate studii referitoare la comportarea la coroziune a stratificatelor din răşini termorigide armate cu fibre de sticlă, evidenţiindu-se faptul că această comportare este direct influenţată de natura răşinii, de gradul de reticulare şi de natura materialului de armare.

În instalaţiile de îngrăşăminte complexe NPK se folosesc ca materii prime rocile fosfatice, din care, pe parcursul procesului tehnologic, apar impurităţi (nisip) ce produc o eroziune puternică. În vederea extinderii domeniului de utilizare a pompelor confecţionate din oţel inoxidabil turnat la IUC—Făgăraş, în condiţiile industriei de îngrăşăminte chimice, a fost conceput şi realizat un dispozitiv special de încercări la coroziune-eroziune.

S-au prezentat de asemenea, lucrări legate de degradarea elementelor de construcţii fie datorită unor medii chimice şi anume: gaze de SO_3, scurgeri de $HClSO_3$ 96%, scurgeri de soluţii de HCl 35%, H_2SO_4 85%, fie datorită coroziunii microbiologice şi măsurile de protecţie anticorosivă ce se recomandă a se lua pentru eliminarea acestor degradări. Tot în acest domeniu, al construcţiilor şi al materialelor de construcţii, s-au prezentat influenţa ionilor de clor asupra comportării electrochimice a oţelului în soluţii apoase de ciment, influenţa tipului de ciment asupra pasivării oţelului pentru betonul precomprimat şi coroziunea betonului în medii ce conţin diferite concentraţii de ion sulfat.

Tot în cadrul acestei secţiuni, au fost prezentate şi unele aspecte de selecţie metalurgică pentru diverse medii corosive sau pentru materialele folosite la construcţia utilajelor din instalaţia de D.A.V. sau de la cracarea catalitică, precum şi unele aspecte privind formele speciale de coroziune, ca, de exemplu, coroziunea Zyrcalloyi 4 în prezenţa ionului fluor sau în apă litiată, coroziunea oţelului inoxidabil martensitic 12Cr 130, a oţelului inoxidabil 10NiCr 180, a aliajelor de Zyrcalloy sau a aliajelor de magneziu. Unele aspecte privind mecanismul dizolvării anodice a unor metale în medii apoase şi neapoase, oxidarea anodică a unor compuşi organici, coroziunea unor materiale metalice în mediile specifice din rafinării, coroziunea fisurantă a tamburilor de cupru, ca şi materialele pentru defectoscopia nedistructivă au prezentat un interes deosebit, deoarece au reuşit să facă o legătură între aspectele teoretice ale fenomenului de coroziune, cu cele practice, întîlnite în instalaţiile industriale.

Combaterea coroziunii cu ajutorul inhibitorilor a fost, de asemenea, o temă interesantă pentru participanţii la consfătuire. Astfel, s-au prezentat compuşi pe bază de polialchilenpoliamine cu posibilităţi de utilizare ca inhibitori de coroziune filmogeni în instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului, sau avantajele utilizării concomitente a neutralizanţilor pe bază de amine şi a inhibitorilor de coroziune filmogeni pentru combaterea coroziunii în rafinării, ca folosirea altor tipuri de inhibitori cu matrice zincofosforică pentru condiţionarea sistemelor de răcire evaporative sau a alchilesterifosfaţilor.

Lucrările susţinute în cadrul secţiunii a II-a s-au bazat pe studii şi aplicaţii ale protecţiilor electrochimice (protecţie catodică), precum şi ale acoperirilor protectoare (organice sau anorganice) sau depunerilor galvanice.

În cadrul lucrărilor de protecţie catodică au fost prezentate studii privind utilizarea anozilor de sacrificiu în sistemele de injecţie curent pentru protecţia catodică a structurilor metalice. În acest sens, au fost folosiţi anozi de Fe, grafit, fontă silicioasă, titan, platinat şi niobiu platinat. S-au întrebuinţat, de asemenea, anozi de sacrificiu la protecţia structurilor marine, a construcţiilor portuare sau a navelor maritime cu anozi de sacrificiu din ceramică pe bază de SnO_2 sau din titan. Lucrările în acest domeniu au prezentat şi dimensionarea electrică şi electrochimică a instalaţiilor de protecţie catodică activă la navele maritime, precum şi protecţia şi realizarea echipamentelor de protecţie catodică activă la nave maritime.

Tot în cadrul lucrărilor de protecţie catodică au fost prezentate două comunicări cu privire la coroziunea şi protecţia conductelor subterane sub acţiunea corosivă a curenţilor de dispersie sau a solului şi la structurile de rezistenţă a metroului.

În cadrul aceleiaşi secţiuni au fost prezentate studii şi cercetări privind protecţii anticorosive cu acoperiri organice şi anorganice. Astfel, s-au prezentat studii de rezistenţă chimică a unor protecţii indigene pe bază de cauciucuri şi ebonite cu conţinut ridicat de cauciuc sintetic, acoperiri vitroase, materiale peliculogene pe bază de produse de natură petrolieră, utilizate la protecţia automobilelor, autocamioanelor şi utilajelor agricole, protecţii peliculare de polimeri depuse pe suprafeţele de cupru expuse coroziunii, precum şi lacuri epoxidice, protecţii cu bachelite.

Acoperirile metalice ca metode de protecţie anticorosivă a instalaţiilor şi utilajelor industriale au ocupat un loc deosebit în cadrul lucrărilor consfătuirii. Astfel, au fost prezentate studii privind depunerile metalice realizate prin pulverizare catodică, prin metoda exploziei şi prin descărcări electrice amortizate. De asemenea, au fost susţinute studii privind depunerile galvanice atît sub aspectul teoretic, cît şi practic. Astfel, au fost prezentate noi aspecte privind cinetica procesului de cuprare acidă şi morfologia acoperirilor de cupru din băi de sulfaţi, creşterea duratei de exploatare a băilor de cromare, studiul cronopotenţiometric al influenţei agentului de zincare în băi cu conţinut scăzut de metal, comportarea la coroziune a acoperirilor de zinc, exploatarea industrială a electrolitului slab acid pentru electrodepunerea aliajului Zn-Cu, influenţa acidului boric asupra cromării şi protecţii anticorosive prin depunere cataforetică.

La închiderea lucrărilor consfătuirii, s-a subliniat importanţa lucrărilor prezentate şi a discuţiilor care s-au purtat pe marginea lor.

M.V. POPA

VIRGIL VASILIONI
MIRCEA DĂRĂBANȚU
SORIN MAGER
LUDOVIC FEY
CRISTINA FODOR
ELEONORA COTORA

Studii structurale și sintetice asupra unor 4-fenil-1,3-dioxani substituiți. II

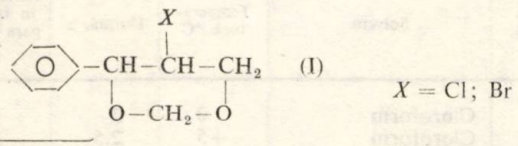
C.Z.: 541.6:547.841

În continuarea studiilor sintetice și structurale privind 4-fenil-1,3-dioxanii ca posibili intermediari în obținerea cloramfenicolului, s-au studiat unele reacții de substituție ; astfel, nitrarea în para a inelului aromatic și amonoliza atomului de halogen de la C^5 sînt două modalități dintre cele mai promițătoare, mai ales în cazul brom-derivaților. În lucrare se discută comportarea clor-derivaților în reacția de nitrare, amonoliză, dehidroclorurare, insistîndu-se asupra importanței factorilor configurationali în dirijarea acestor procese. Alături de aceștia, un rol determinant îl are natura atomului de halogen de la C^5, în concordanță cu datele de literatură și cu cele experimentale expuse în lucrare.

Continuing the synthetic and structural studies of the 4-phenyl-1,3-dioxans as possible intermediates in the obtaining of the chloramphenicol, several substitution reactions have been studied ; therefore, the para-nitration of the aromatic ring and the ammonolysis of the halogen atom from the C^5 are the two most promising possibilities, mainly in the case of the bromine-derivatives. The paper discusses the behaviour of the chlorine-derivatives in the nitration, ammonolysis, dehydrochlorination reactions, laying stress on the importance of the configurational factors in the control of these processes. Besides those, the nature of the halogen atom from C^5 has a great importance, according to the literature and experimental data presented in the paper.

В продолжение синтетических и структурных исследований соединений класса 1-фенил-1,3-диоксана, как возможных промежуточных продуктов для получения хлорамфеникола, были изучены некоторые реакции замещения; так, нитрование ароматического кольца в положении пара и аммонолиз атома галогена при C^5 являются двумя из самых многообещающих возможностей, особенно в случае бромпроизводных. В работе рассматривается поведение хлорпроизводных при реакциях аммонолиза, нитрования, дегидрохлорирования, причем особое внимание уделяется важности конфигурационных факторов в управлении этими процессами. Наряду с этими факторами определяющую роль играет природа атома галогена при C^5, в соответствии как с литературными данными, так и с описанными в работе опытными данными.

În continuarea studiilor legate de sinteza unor 4-fenil-1,3-dioxani [1] obținuți din β-halogenostireni prin intermediul reacției Prins (I), a fost abordată problema nitrării ciclului benzenic din moleculă și cea a substituției halogenului din poziția 5 a inelului dioxanic cu nucleofili:



(I)

$X = Cl; Br$

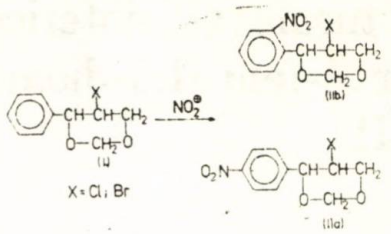
* Nota I a apărut în Rev. Chim. (București), **40**, nr. 5, 1989, p. 381

Chim. VIRGIL VASILIONI, dr. chim. MIRCEA DĂRĂBANȚU, dr. chim. LUDOVIC FEY, farm. CRISTINA FODOR și chim. ELEONORA COTORA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca. Dr. chim. SORIN MAGER, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pe lîngă aspectele de ordin sintetic, importante prin faptul că 4-fenil-1,3-dioxanii (I) ar putea fi intermediari în sinteza cloramfenicolului, s-a acordat atenția cuvenită și celor referitoare la stereochimia compușilor rezultați, avîndu-se în vedere, pe de altă parte, și faptul că molecula conține două centre de chiralitate la C^4 și C^5 și că este posibilă existența unor diastereomeri *cis-trans*.

1. Nitrarea ciclului aromatic

Nitrarea 4-fenil-5-halogeno-1,3-dioxanilor duce la formarea izomerilor nitrați în orto și para (II a; II b) (Schema 1):



Schema 1

Studiul acestei reacţii a preocupat un număr relativ restrîns de cercetători, deşi primele semnalări au apărut încă în anii '50 [2—7]. Nitrarea se realizează cu agenţi de nitrare clasici (acid azotic, amestec nitrant), prelucrarea făcîndu-se prin turnarea masei de reacţie în gheaţă şi extragerea nitroderivaţilor cu solvenţi nemiscibili cu apa. Din extractul organic concentrat, pe baza diferenţei de solubilitate, se poate izola izomerul para.

Avîndu-se în vedere datele sumare, uneori contradictorii, din literatură, referitoare la reacţia de nitrare, aceasta a fost detaliat investigată, urmărindu-se, în cazul derivaţilor cloruraţi şi bromuraţi în poziţia 5, atît aspectele legate de stereochimia produselor de reacţie, cît şi de regioselectivitatea nitrării.

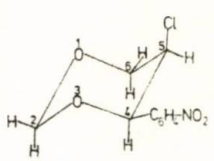
Material şi metodă

Compuşii expuşi nitrării au fost următorii: (±) *trans*-5-bromo-4-fenil-1,3-dioxan şi (±)*cis*, respectiv (±)*trans*-5-cloro-4-fenil-1,3-dioxan. Aceştia au fost preparaţi exclusiv prin intermediul reacţiei Prins şi purificaţi prin recristalizare sau rectificare în vid (peste 95% conform gaz-cromatogramelor).

În urma nitrării s-au izolat următorii compuşi: (±) *trans*-5-bromo-4-*p*-nitrofenil-1,3-dioxan, p.t. = = 133—5°C, identic cu cel din literatură; (±)*cis*-5-cloro-4-*p*-nitrofenil-1,3-dioxan, p.t. = 158—9,5°C, identic cu cel din literatură; (±) *trans*-5-cloro-4-*p*-nitrofenil-1,3-dioxan, p.t. = 122—3 (lit. 123—4°C).

Pentru racemicul *cis* s-a înregistrat şi spectrul de RMN cu caracteristicile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1



PRINCIPALELE DEPLASĂRI CHIMICE δ (P.P.M.) ÎN SPECTRUL RMN AL (±) *CIS*-5-CLORO-4-P-NITROFENIL-1-1, 3-DIOXANULUI

Proton	2e	2a	4a	6a	6e	5e
δ, p.p.m.	5,28	4,88	5,03	4,23	4,23	4,08

Ca şi în cazul derivatului nenitrat, spectrul efectuat în $CDCl_3$ nu evidenţiază diferenţa între protonii H_{6e} şi H_{6a}. Efectul grupării nitro din para se face resimţit asupra valorii δ a protonului 6a, care este deplasat cu $\Delta\delta = 0{,}14$ p.p.m. spre valori mai joase ale cîmpului magnetic.

Rezultate şi discuţii

Nitrarea (±) *trans*-5-bromo-4-fenil-1,3-dioxanului s-a realizat urmînd datele din literatură [2—7], mai numeroase şi mai explicite decît în cazul clorderivaţilor. Randamentul cu care s-a izolat izomerul para a fost de numai 35%, în ciuda datelor din literatură, care prevăd nitrarea cu acid azotic ($d = 1{,}52$) în anhidridă acetică drept solvent. Deşi alţi autori [4] indică posibilitatea măririi considerabile a randamentului lucrînd în cloroform, dar la —20°C (88%), în experienţele efectuate în aceste condiţii randamentul nu a crescut semnificativ (38%). În general, semnalările majorităţii autorilor se referă la randamente modeste (35%).

Cauza acestor rezultate scăzute nu apare motivată în literatură, deşi, datorită împiedicării sterice a poziţiei orto, proporţia de izomer para ar trebui să fie cu mult mai mare; în plus, nu este menţionată prezenţa izomerului orto, implicit nici delimitarea precisă între conversia substratului dioxanic şi randamentul nitrării. În experienţele efectuate s-a constatat, însă, că după prelucrarea amestecurilor de reacţie se obţine o masă semifluidă din care, la cald, prin reluare cu alcooli inferiori, se poate izola o anumită cantitate de produs solid, cristalin, de culoare albă. S-a determinat analitic că acesta este izomerul para, de puritate avansată; în funcţie de cantitatea astfel izolată, s-a exprimat în toate cazurile randamentul nitrării. Este probabil că şi alţi autori au adoptat acest mod de evaluare a rezultatelor experimentale, deoarece există o bună concordanţă cu cele ale cercetărilor proprii.

Avîndu-se în vedere puţinele date din literatură, referitoare la nitrarea *cis* şi *trans* a (±)-5-clor-4-fenil-1,3-dioxanilor, s-au efectuat investigaţii sistematice în această direcţie urmărindu-se:

a) nitrarea cu amestec sulfonitric (tabelul 2) în prezenţa unor solvenţi de polaritate diferită;

b) nitrarea cu acid azotic în prezenţa amestecurilor de solvenţi (tabelul 3);

Tabelul 2

NITRAREA (±) *TRANS*-5-CLORO-4-FENIL-1, 3-DIOXANULUI CU AMESTEC SULFONITRIC

Condiţii: raport molar HNO_3: substrat = 5:1
raport volumetric HNO_3 ($\rho = 1{,}52$): H_2SO_4 ($\rho = 1{,}84$) = 1:1

Nr. crt.	Solvent	Temperatură, °C	Durată, h	Randament în izomer para izolat, %
1	Cloroform	0	2	15
2	Cloroform	+5	2,5	15
3	Cloroform	−5	2,5	10
4	Acid acetic	0	2,5	30
5	Acid acetic	+5	2,5	30
6	Acid acetic	+10	2,5	30
7	Anhidridă acetică	0	2,0	5
8	Anhidridă acetică	−10	5,0	35

Tabelul 3

NITRAREA (±) *Trans*-5-CLORO-4-FENIL-1, 3-DIOXANULUI CU ACID AZOTIC

Condiții: raport molar HNO_3(ρ = 1,52): substrat = 6:1
raport volumetric anhidridă acetică: cloroform = 1,5:1

Nr. crt.	Solvenți	Temperatură, °C	Durată, h	Randament în izomer para izolat, %
1	Anhidridă acetică	−10	3,5	21
2	Anhidridă acetică + diclormetan	− 5	2,5	11
3	Anhidridă acetică + acid acetic	−10	3,0	25
4	Acid acetic	− 5	5,0	—
5	Cloroform	− 5	5,0	28
6	Anhidridă acetică + cloroform	−10	3,0	38
7	Anhidridă acetică + cloroform	0	3,0	30
8	Anhidridă acetică + cloroform	− 5	6,0	35

c) nitrarea cu amestec sulfonitric (tabelul 4) în prezența acidului acetic ca solvent.

Din examinarea datelor menționate se constată următoarele:

— randamentul maxim care poate fi atins (în izomer para izolabil), pe grupe de condiții, este în jur de 35%, practic identic cu cel al bromodioxanilor;

— randamentul nu se modifică dacă se supune nitrării racemicul *cis*;

— influența solvenților poate fi urmărită în succesiunea de determinări din tabelul 1. În condițiile amestecului sulfonitric, în solvenți cu polaritate redusă, randamentele sînt cele mai mici, datorate, probabil, capacității scăzute de solvatare a agentului electrofil. Temperatura scăzută și durata par favorabile mai ales în cazul folosirii ca solvent a anhidridei acetice. Acidul acetic are un efect promițător asupra creșterii randamentului, mai ales în interacțiune cu amestec sulfonitric. Diminuarea capacității de nitrare prin renunțarea la acidul sulfuric influențează negativ randamentul (tabelul 3);

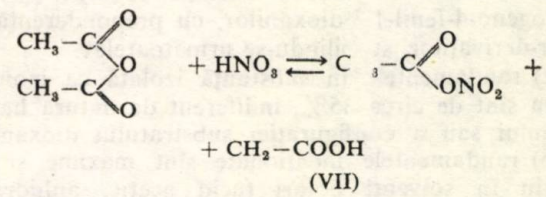
Tabelul 4

NITRAREA (±) *Trans*-5-CLORO-4-FENIL-1, 3-DIOXANULUI CU AMESTEC NITRANT ÎN ACID ACETIC

Condiții: raport molar HNO_3: substrat = 6:1
temperatura: +5 − +10°C
amestec nitrat echivolumetric:
HNO_3(ρ = 1,52): H_2SO_4(ρ = 1,84)
HNO_3(ρ = 1,40): H_2SO_4(ρ = 1,84)

Nr. crt.	Densitate HNO_3, g/cm³	Durată, h	Conversie totală substrat, %	Conținut în izomeri în masa de reacție, % G.C.		Randament în izomer para izolat, %
				orto	para	
1	1,52	4,0	97	—	—	33
2	1,52	3,0	96	—	—	35
3	1,40	2,0	94	—	—	29
4	1,52	4,5	98	—	—	35
5	1,40	4,5	97	25	69	32
6	1,52	3,5	98	25	70	34

— anhidrida acetică, insistent recomandată în [3, 6, 7] folosită ca atare sau în amestec cu cosolvenți puțin polari, dă rezultate comparabile la temperaturi mai scăzute și durate de perfectare mai mari. Acestea nu par influențate de tipul de agent de nitrare (poz. 8, tabelele 2 și 3). Preferința pentru acest solvent ar putea fi explicată prin formarea unui alt agent de nitrare, intermediar, nitratul de acetil (VII):



(VII)

Cu toate acestea, cînd s-a lucrat cu nitrat de acetil preparat în prealabil, dar în absența acidului sulfuric, reacția nu a avut loc. Observarea directă a reacției a permis să se constate că adăugarea de cosolvent (diclormetan, cloroform) contribuie doar la omogenizarea masei de reacție, avantaj anulat de capacitatea redusă de solvatare; într-adevăr, lucrînd în tetraclorură de carbon, reacția nu a avut loc;

— în ceea ce privește raportul molar, excesul de acid azotic este întîlnit la toți autorii; prin reducerea sa, scad simțitor cantitățile de produs izolat.

Identificarea și separarea produselor de reacție s-a putut realiza satisfăcător numai pe cale analitică, prin cromatografie de gaz. Pe această cale s-a constatat că, în cazurile izolării efective a peste 30% izomer para, aceasta corespunde unei mase de reacție care conține la sfîrșitul reacției doi compuși în raport 3:1, substratul dioxanic fiind prezent numai în urme. Aceasta corespunde unor conversii totale aproape cantitative (tabelul 4). După separarea izomerului para, în apele-mume raportul între cei doi compuși a fost de circa 1:1 și ei alcătuiesc un lichid uleios, de culoare portocalie. Determinările polarografice au pus în evidență existența grupei nitro în apele-mume.

S-a dedus că dificultățile de separare se datoresc solubilizării de către izomerul orto (lichid) a celui para (solid); deși conversia substratului este foarte ridicată, iar regioselectivitatea între izomeri este avantajoasă pentru acest gen de reacții, cantitățile izolate (numite impropriu „randament") reflectă doar ponderea izolabilă prin mijloace fizice a izomerului para. Ea se realizează prin cristalizare din alcooli inferiori (cel mai bine din alcool metilic), cînd, de fapt, are loc o insolubilizare a izomerului para din amestectul său cu cel orto, pînă la o limită, după care, din soluțiile metanolice suprasaturate, se depune amestecul de izomeri sub forma unui ulei.

S-a încercat o separare pe baza unei eventuale diferențe de volatilitate, avîndu-se în vedere diferența între stările de agregare, prin antrenare cu vapori. S-a constatat că nu se obțin rezultate superioare, deoarece volatilitățile izomerilor sînt apropiate și scăzute; astfel, prin examinarea gaz-cromatografică a compoziției blazului și cea a antrenatului,

s-a determinat că, practic, ele coincid. Aceste dificultăţi, nedescrise pînă acum de alţi autori, ca de altfel nici metoda gaz-cromatografică de urmărire, împiedică o caracterizare completă a izomerului (to şi poate constitui o explicaţie pentru lipsa ı enţionării sale în literatură.

Concluzii

S-a studiat în diverse condiţii nitrarea (±) 5-halogeno-4-fenil-1 ,3-dioxanilor, cu preponderenţă a clor-derivaţilor, st bilindu-se următoarele:

a) randamentele în substanţă izolată ca izomer para sînt de circa 35%, indiferent de natura halogenului sau a configuraţiei substratului dioxanic;

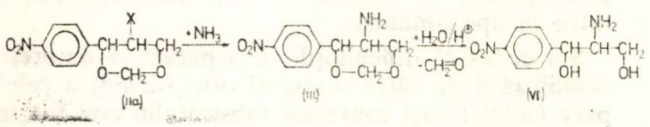
b) randamentele menţionate sînt maxime şi se obţin în solvenţi polari (acid acetic, anhidridă acetică, cu adaos eventual de cosolvent de tipul cloroformului), cu excese molare de 5—6:1 agent de nitrare: substrat, timp de 3,5—4,5 h;

c) selectivitatea nitrării se află în limite normale, proporţia între izomerii para: orto fiind de 3:1;

d) solubilitatea ridicată a izomerului para în izomer orto creează mari dificultăţi de izolare a celui dintîi, ceea ce, într-un context strict aplicativ, reprezintă un dezavantaj major dacă aceşti *p*-nitrodioxani sînt priviţi ca precursori ai cloramfenicolului.

2. Acţiunea agenţilor nucleofili asupra 4-fenil-5-halogeno-1,3-dioxanilor

Posibilitatea substituirii şi/sau a eliminării atomului de halogen de la carbonul din poziţia 5 a inelului dioxanic a fost menţionată de un număr redus de autori [8—12] şi numai în scop strict aplicativ. Substituţia halogenului cu amoniac, urmată de hidroliza ciclului (1,3-dioxanic) duce la 1-*p*-nitrofenil-2-amino-1,3-propandiol (VI), al cărui racemic treo este intermediarul fundamental în toate sintezele aplicate pe plan mondial, care au ca scop obţinerea cloramfenicolului:



Schema 2

În cele ce urmează se examinează amonoliza 4-fenil-5-halogeno-1,3-dioxanilor în prezenţa amoniacului, a amidurii de sodiu, a bazelor alcaline; principalele probleme care se pun în acest caz sînt:

a) influenţa naturii halogenului de la C^5;

b) configuraţia ciclului dioxanic (III) în urma efectuării reacţiilor amintite.

Amonoliza bromonitro-derivaţilor este descrisă în literatură, uneori chiar sub formă de brevete [8, 10, 11]. Ea se realizează prin autoclavare cu amoniac anhidru, pe un domeniu larg de presiuni (6—55 atm) şi temperaturi (95—180°C), timp îndelungat (10—18 h); solvenţii recomandaţi sînt alcoolii inferiori, iar randamentele satisfăcătoare: 70—75%. Preferinţa majorităţii autorilor pentru bromonitrodioxani se explică prin polarizabilitatea crescută a bromului faţă de clor în compuşi analogi. Din datele din literatură nu apare, însă, clar asupra căreia dintre perechile de racemici ai substratului se execută amonoliza (±)-*cis* sau ± - *trans*) şi, implicit, dacă în urma reacţiei se modifică configuraţia la C^5.

Experienţele efectuate au avut în vedere şi încercarea de a elucida măcar în parte unele dintre aceste aspecte; s-a observat din datele de literatură că nu sînt descrise amonolize pe halogen-dioxani nenitraţi, ceea ce s-ar putea explica în două moduri:

a) pe de o parte, prezenţa grupei nitro chiar în poziţia para ar putea exercita un efect electronoatrăgător, labilizînd legătura carbon—halogen de la C^5; dezecranarea produsă, conform spectrului de RMN asupra legăturii carbon—hidrogen de la C^5, este, însă, de numai 3,3% şi nu poate constitui un avantaj preparativ substanţial;

b) pe de altă parte, într-o eventuală sinteză de cloramfenicol, nitrarea aplicată asupra unui aminodioxan prezintă inconvenientul necesităţii de a proteja funcţiunea aminică, urmată de hidroliză, etape sintetice suplimentare.

Rezultate şi discuţii

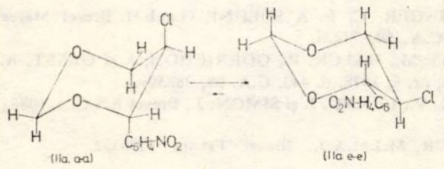
Amonoliza efectuată asupra (±) *trans*-5-bromo-4-*p*-nitrofenil-1,3-dioxanului a dus la obţinerea (±) *trans*-4-*p*-nitrofenil-5-5-amino-1,3-dioxanului (III), cu randamente apropiate de cele prevăzute în literatură [10] (p.t. = 114—5°C, lit. = 115—6°C); s-a stabilit că în cursul reacţiei nu se modifică configuraţia la C^5, datorită apartenenţei într-un ciclu a centrului de reacţie.

Pentru (±) *trans*-5-cloro-4-*p*-nitrofenil-1,3-dioxan, rezultatele au fost net inferioare. Condiţiile în care bromodioxanii suferă amonoliză în proporţie de 70—75% au dat, pentru clorodioxani, randamente modeste, de circa, 20%.

Parametrii studiaţi au fost cei uzuali: presiunea (6—50 atm), temperatura (100—170°C), durata (9—14 h), excesul molar de amoniac (6,5—20:1). Un efect favorabil se pare că prezintă excesul de reactivi la durate de autoclavare mai scurte decît în cazul bromodioxanilor. Dacă, în cazul acestora din urmă, se obţine o masă de reacţie din care, prin metode cunoscute, se poate izola un singur produs cu funcţiune amino, doar aminodioxanul, în cazul clorodioxanilor a rezultat o masă eterogenă, în care sînt prezenţi mai mulţi compuşi secundari, alături de clorodioxan nereacţionat. Acesta nu a putut fi pus în evidenţă decît cînd autoclavarea a fost efectuată în condiţii mai blînde (6—11 atm; 100—120°C), probabil improprii reacţiei de substituţie. S-a confirmat şi în acest caz influenţa hotărîtoare a polarizabilităţii halogenului.

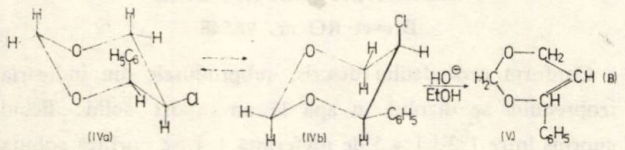
S-a studiat şi posibilitatea înlocuirii clorului din (IIa)-*trans* (X = Cl) prin atac nucleofil al ionului de amidură. În acest scop s-a tratat substratul cu amidură de sodiu la reflux, în xilen sau dimetilanilină, în condiţii anhidre. După prelucrarea maselor de reacţie s-a recuperat în fiecare caz substanţa de pornire cu randament practic cantitativ.

Faptul că în prezența amidurii de sodiu nu are loc nici reacția de eliminare se datorește, desigur, deplasării echilibrului conformațional (*A*) (schema 3) înspre conformerul diecuatorial (II a; e—e), mai stabil, care, însă, nu întrunește condițiile stereoelectronice pentru ca eliminarea de 1,2-*trans*-diaxială de acid clorhidric să aibă loc.



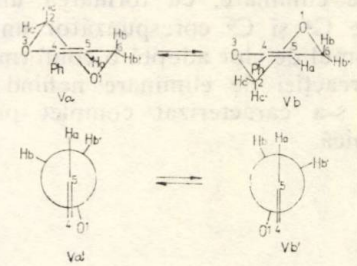
Schema 3

S-a studiat și comportarea izomerului *cis* al 5-cloro-4-fenil-1,3-dioxanului (IV), prezența grupei nitro nefiind un factor hotărîtor, în prezența hidroxidului de potasiu în etanol absolut. Prin refluxare timp de 2 h, după prelucrarea produsului de reacție, s-a obținut, cu randament practic cantitativ, o substanță cristalină, albă, cu p.t. = 46—48°C, care, pe baza analizei elementare [C(calc.) = 74,07%, C(găsit) = 73,90%, H(calc.) = 6,17%, H(găsit) = = 6,25%, O(calc.) = 19,75%, O(găsit) = 19,85%] și a spectrului ^{1}H-RMN (fig. 1) s-a dovedit a fi produsul de eliminare (V) rezultat prin dehidroclorurarea (*B*) schema 4) a conformerului IV b al *cis*-5-cloro-4-fenil-1,3-dioxanului (IV), în care atomul de clor are o orientare axială, favorabilă eliminării 1,2-*trans*-anti.



Schema 4

Spectrul ^{1}H-RMN pune clar în evidență cuplajul dublet-triplet (cu $J = 3$ Hz) datorat protonilor vicinali H_a și H_b (fig. 1) legați de atomii de carbon C^5 și C^6, precum și semnalul nedespicat ($\delta = 5{,}05$ p.p.m.) corespunzător celor doi protoni H_c legați la atomul C^2. Se observă dezecranarea mai puternică a semnalului protonului vinilic H_a ($\delta = 5{,}14$ p.p.m.), decît cea provocată de cei doi atomi de oxigen care încadrează atomul C^2 purtător al protonului H_c. Faptul că protonii H_c și $H_{c'}$ (ca și cei H_b și $H_{b'}$) dau un singur semnal nedespicat, deși au ambianță puțin diferită, se datorește existenței echilibrului conformațional (*c*) (schema 5),



Schema 5

a cărui barieră energetică la temperatura ambiantă este prea joasă pentru ca cele două conformații semiscaun (V a) și (V b), reprezentate și cu ajutorul formulelor de proiecție Newman (V a') și (V b'), să poată fi sesizate prin intermediul spectrului de RMN. Ca urmare a echilibrului rapid (V a) $\rightleftarrows$ (V b) protonii H_b și $H_{b'}$, respectiv H_c și $H_{c'}$, apar echivalenți la temperatura normală. Din analiza spectrului de RMN rezultă și faptul că în dehidroclorurare este implicat doar atomul de hidrogen de la C^4 (acidifiat de vecinătatea nucleului benzenic), cu toate că și unul din atomii de hidrogen de la C^6 are o orientare anti (care ar permite eliminarea), față de atomul de clor de la C^5. Structura compusului (V) este confirmată și de analiza prin cromatografie în strat subțire (sistem benzen: acetonă, developare prin expunere la UV), prin punerea în evidență a unei singure componente în probă. În spectrul IR a fost identificată banda corespunzătoare legăturii duble (1 658 cm^{-1}) și a grupării eterice nesaturate (1 370—1 382 cm^{-1}), iar în spectrul UV au fost puse în evidență două maxime ($\lambda_1 = 220$ nm și $\lambda_2 = 255$ nm), cel din urmă fiind deplasat batocrom cu aproximativ 7 mm față de una din benzile caracteristicie ale stirenului ($\lambda_1 = 220$ nm, $\lambda_2 = 248$ nm).

De remarcat faptul că 4-fenil-1,3-dioxociclohexena (V), cu p.t. = 46—8°C, este un compus nedescris în literatură; este instabilă în timp, după o păstrare mai îndelungată se descompune, transformîndu-se într-o masă cleioasă, care prin spectrul de RMN pune în evidență modificări structurale profunde, neinterpretabile.

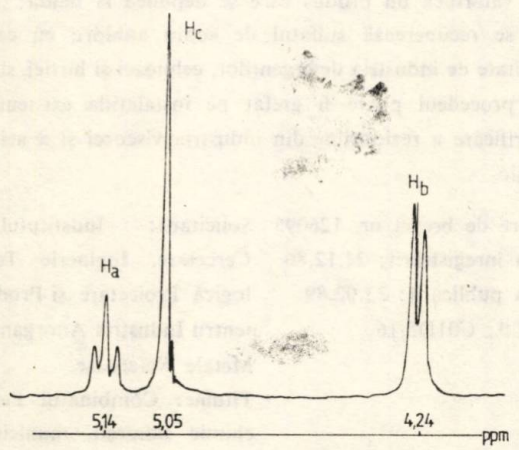


Fig. 1

Concluzii

S-au studiat posibilitățile de substituire a halogenului (clor sau brom) de la C^5 din (±)-5-halogeno-4-fenil-1,3-dioxan, eventual nitrați în poziția para a inelului aromatic. S-a stabilit că reactivitatea halogenului depinde în mod direct de natura

acestuia, respectiv de polarizabilitatea sa, fiind mult mai mare în cazul bromo-derivaților; în structurile (±) *trans*, reacția de substituție nu modifică configurația C^5, iar reacțiile de eliminare *trans*-diaxiale sînt împiedicate de lipsa unei conformații anti a atomilor susceptibili să ia parte la ea (halogenul de la C^5, respectiv hidrogenii de la C^4 și C^6, echilibrul conformațional fiind complet deplasat înspre conformerul *trans* diecuatorial.

Dioxanii configurați *cis* iau parte cu ușurință la reacțiile de eliminare, cu formarea unei legături duble între C^4 și C^5 corespunzător unui substrat în care atomul de clor adoptă o conformație axială. Produsul reacției de eliminare nefiind descris în literatură, s-a caracterizat complet prin analiză fizico-chimică.

Bibliografie

1. DĂRĂBANȚU, M., VASILIONI, V., MAGER, S., FEY, L. și FODOR, C., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 5, 1989, p. 381.
2. TERADA, A., Nippon Kagaku Zasshi **81**, 1960, p. 606, C.A. **56**, 1446 b.
3. BOEHRINGER C. F. & SOEHNE G. m.b.h. Brevet Marea Britanie 741711, C.A. **51**, 383 oh.
4. HAACK, E. și HEIMBERGER, W., Brevet R.F.G. 1016718.
5. ONNEN, O. și PESCHKE W., Brevet R.F.G. 974692.
6. CHI-YI HSING, CHIEN-HUAN TAI, LIAN-CHY HSUEH, HUA HSÜEH HSÜEH Pao 23, 1957, p. 19; C.A. **52**, 1287 og.
7. SUSUMI, IKUMA, Ann. Rept. Takamine Lab. **7**, 1955, p. 19; C.A. **50**, 14764 b.
8. BOEHRINGER, C. F. & SOEHNE G.m.b.H. Brevet Marea Britanie 735454, C.A. **50**, 7143i.
9. DELMAS, M., HALCK, P., GORRICHON, J. și GASET, A., J. Mol. Catal., **4**, nr. 6, 1978, p. 443, C.A. **90**, 38850y.
10. DUDEK, V., LUKAC, J. și SIMON, J., Brevet R.S.C. 185088; C.A. **95**, 25085f.
11. BATTEUR, M.J.M.A.J., Brevet Franța 1290352.

Intrat în redacție: 3.VIII.1988

brevete

PROCEDEU DE SEPARARE A PULBERII DE PLATINA-RODIU DIN SITE CATALIZATOARE UZATE

Brevet RO nr. 94014

Conform procedeului descris, se tratează direct la fierbere, efluentul cu conținut de metale platinice separate prin schimb ionic, cu soluție de amoniac 25% concentrație, pînă la *p*H=9, pentru fabricarea sării de amoniu a acizilor hexaclorocomplecși, urmată de reducerea acestora cu hidrat de hidrazină, rezultînd pulberea metalică de platină—rodiu care după filtrare, se spală cu apă distilată, se usucă în vid și apoi în etuvă la 110°C.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje majore:

— permite prelucrarea unei șarje de 10 kg sită catalizatoare uzată în vederea obținerii unei pulberi metalice de platină-rodiu cu titru 999,6—999,8%, stabilă din punct de vedere chimic, cu un randament de 99,8%;

— pune la dispoziție un procedeu optimizat de separare a elementelor platinice din catalizatori uzați;

— prezintă consum redus de energie termică și electrică prin eliminarea fazelor de concentrare a soluțiilor și de calcinare a precipitatului de platină-rodiu.

Cerere de brevet nr. 121571
Data înregistrării: 30.12.85
Data publicării: 30.05.88
Int.Cl⁴.: C22B11/04; C01G55/00

Solicitant: Institutul de Chimie Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Aparate de Măsură și Control, Otopeni, București

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA SULFATULUI DE SODIU ANHIDRU DIN SUBPRODUSELE SOLIDE DIN INDUSTRIA IZOPRENULUI

Brevet RO nr. 96548

Conform procedeului descris, subprodusele din industria izoprenului se dizolvă în apă la un raport solid: lichid cuprins între 1:3—1:4,5 de preferință 1:4, se purifică soluția obținută pentru îndepărtarea substanțelor organice solubile în apă, prin tratare cu cărbune activ în proporție de 6—14 g cărbune activ/kg subprodus solid și se separă sulfatul de sodiu din soluție prin cristalizare, prin răcirea la temperaturi cuprinse în intervalul —5 la +5°C, de preferință +1°C.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— valorifică un produs care se depunea la haldă;

— se recuperează sulfatul de sodiu anhidru cu calități solicitate de industria detergenților, celulozei și hîrtiei, sticlei;

— procedeul poate fi grefat pe instalațiile existente de valorificare a rezidurilor din industria viscozei și a acidului formic.

Cerere de brevet nr. 126095
Data înregistrării: 24.12.86
Data publicării: 23.02.89
Int.Cl⁴: C01D5/16

Solicitant: Indstitutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase.
Titular: Combinatul Petrochimic Borzești, municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

ŞTEFANIA FETTI
ELEONORA COTORA
LUCIA BEU
GHEORGHE BORA
ADRIANA NICOLA

Optimizarea sintezei 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidei

C.Z: 547.551.4

Rezultatul cel mai bun al unei sinteze se obţine prin optimizarea factorilor şi parametrilor ce determină procesul respectiv. S-a studiat reacţia de reducere a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei, intermediar în sinteza unui medicament antihelmintic. Orientarea experienţelor s-a realizat cu ajutorul unui studiu cinetic al reacţiei de reducere. S-au găsit condiţiile optime de lucru, care permit realizarea unei conversii ridicate şi a unui randament maxim.

The best result of a synthesis is obtained by the optimization of factors and parameters which determine the respective process. The reduction reaction of the 2-nitro-5-phenylthiomethoxyacetanilide, an intermediate in the synthesis of an antihelmnitic drug, has been studied. The monitoring of the experiments has been done with the help of a kinetic study of the reduction reaction. The optimal working conditions leading to a high conversion and a maximum yield have been found.

Лучший результат при синтезе получают при оптимизации факторов и параметров, определяющих данный процесс. Изучалась реакция восстановления 2-нитро-5-фенилтиометоксиацетанилида, промежуточного продукта при синтезе противоглистного лекарственного препарата. Направление опытов было осуществлено при помощи кинетического изучения реакции восстановления. Были найдены оптимальные условия работы, при которых возможно достижение высокой конверсии и максимального выхода.

Optimizarea unui proces se realizează prin aplicarea sistemelor matematice, după o prelucrare statistică a datelor experimentale, care să furnizeze date privind influenţa fiecărui factor şi interacţiunea dintre factori asupra randamentului.

Printr-o experienţă, în care intervin mulţi factori, se urmăreşte influenţa lor asupra randamentului. Se stabileşte intervalul de variaţie a factorilor şi se repetă de mai multe ori experienţa cu diferite valori ale factorilor din intervalele alese. Planificarea factorială a unui experiment avînd „n" factori necesită 2^n experienţe. Se urmăreşte creşterea randamentului peste valoarea maximă determinată experimental.

În scopul optimizării trebuie făcută, în prealabil, o prelucrare statistică a datelor experimentale, care să furnizeze ponderile de influenţă a fiecărui factor, precum şi interacţiunea dintre factori asupra randamentului. Modelul statistic elaborat se bazează pe metoda celor mai mici pătrate. Se ia în considerare atît modelul cu interacţiuni, cît şi modelul fără interacţiuni.

— modelul fără interacţiuni:

$$Y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3$$

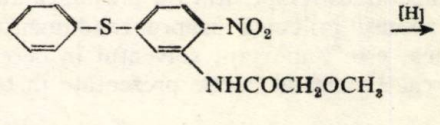
— modelul cu interacţiuni:

$$Y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_{12}x_1x_2 + c_{13}x_1x_3 + c_{23}x_2x_3 + c_{123}x_1x_2x_3$$

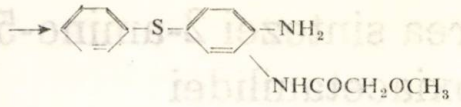
unde:

Y este randamentul;
x_1 — natura solventului polar;
x_2 — presiunea;
x_3 — temperatura;
c — ponderile factorilor x.

Lucrarea prezintă optimizarea sintezei 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidei, intermediar foarte important în sinteza medicamentului cu efect antihelmintic: N-[2-]-2,3-bis-(metoxicarbonil)-guanidino[-5-feniltiofenil]-2-metoxiacetamidă. Acest intermediar se prepară prin hidrogenarea catalitică a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei cu hidrogen molecular în prezenţă de catalizator Ni-Raney [1, 2, 5].



Chim. ŞTEFANIA FETTI, chim. ELEONORA COTORA, dr. chim LUCIA BEU, chim. GHEORGHE BORA şi ing. chim. ADRIANA NICOLA — Institutu· de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.



Nitro-derivaţii aromatici se reduc cu uşurinţă la amina primară aromatică corespunzătoare, reacţia avînd loc în mediu de alcool, la temperatură şi presiune ridicate [3, 4]. Pentru găsirea condiţiilor optime de sinteză, în vederea atingerii unui randament maxim şi reproductibil, s-a făcut un studiu de corelare a parametrilor de care depinde procesul. Tabelul 1 prezintă planificarea experimentelor,

Tabelul 1

PLANIFICAREA EXPERIMENTELOR

Factorii	x_1	x_2	x_3
Nivel de bază	alcool etilic	7,5	47,5
Nivel inferior	alcool metilic	5	25
Nivel superior	alcool izopropilic	10	70
Interval de variaţie	—	2,5	22,5
Unitate de măsură	—	atm.	°C

modificînd cei 3 parametri notaţi cu x_2, x_1, x_3, unde: x_1 este natura solventului polar, x_2, presiunea şi x_3, temperatura.

Planificarea factorială a unui experiment, avînd 3 factori, necesită $2^3 = 8$ experienţe executate conform tabelului 2.

Tabelul 2

PLANIFICAREA FACTORIALĂ A EXPERIMENTELOR

Nr. crt.	x_1	x_2	x_3	Randamentul, %
	Izopropanol	10	70	70
	Metanol	10	70	80,4
	Izopropanol	5	70	75
	Metanol	5	70	69,7
	Izopropanol	10	25	78
	Metanol	10	25	75
	Izopropanol	5	25	parţial redus
	Metanol	5	25	parţial redus

Calculele efectuate pe modelul fără interacţiuni au furnizat valorile factorilor „c", deci ponderile de influenţă a fiecărui factor. Valoarea randamentului Y este:

$$Y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3$$

$$Y = 64{,}08 - 0{,}35\,x_1 + 26{,}45\,x_2 + 23{,}68\,x_3$$

Se constată că temperatura şi presiunea au aproximativ aceeaşi influenţă asupra randamentului. De asemenea, este important solventul în care are loc reducerea. Urmărind datele prezentate în tabelul 2, se observă că reacţia este cel mai bine condusă în metanol, la 70°C şi presiune de 10 atm.

Orientarea experienţelor s-a realizat cu ajutorul unui studiu cinetic al reacţiei de reducere, urmărindu-se dispariţia din sistem a produsului iniţial, în funcţie de solvent, temperatură şi presiune şi, de asemenea, apariţia intermediarilor în procesul de reducere. Autorii au studiat reacţia de reducere din punct de vedere cinetic, urmărind atît fenomenele fizice implicate în cataliza eterogenă, cum ar fi: adsorbţia reactanţilor şi desorbţia produselor, care au o mare importanţă în elucidarea mecanismului complex al catalizei eterogene, cît şi fenomenele chimice care apar, şi anume: formarea intermediarilor prin reducerea grupei, variaţia repartiţiei produselor iniţiale, intermediare şi finale în procesul de hidrogenare catalitică în fază lichidă a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei la diferite presiuni ale hidrogenului, temperaturi diferite şi solvenţi diferiţi.

S-a efectuat un număr mare de experienţe, s-a urmărit, în primul rînd, modificarea concentraţiei produsului iniţial, în funcţie de diferiţi parametri de lucru. Pentru determinarea cantitativă a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei s-a folosit metoda spectrofotometrică în UV.

Figura 1 prezintă înregistrarea spectrului substanţei, iar figura 2, curba de etalonare. S-a lucrat cu soluţii metanolice de la 0,467 pînă la 2,33 mg/100 ml, iar citirile s-au efectuat cu un spectrofotometru UV — VIS cu înregistrare automată în cuve de 1 cm, la o lungime de undă de 352 nm.

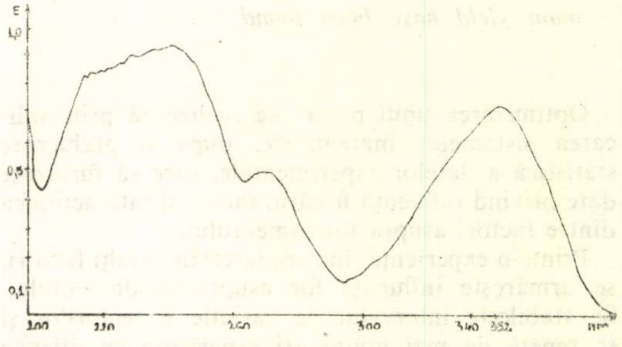


Fig. 1. Spectrul soluţiei metanolice de 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidă 1,4 mg/100 ml.

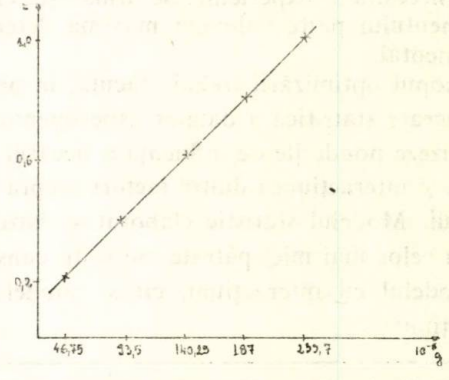


Fig. 2. Curba de etalonare a soluţiei metanolice de 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei 1,4 mg/100 ml.

În cazul reacţiilor care se desfăşoară în cataliză eterogenă, ordinul reacţiei este cuprins între 0 şi 1. În condiţii extreme, la presiune mare, gradul de acoperire a catalizatorului este mare, şi ordinul reacţiei este 0, iar la presiune mică, ordinul de reacţie este 1.

În cazul, practic, al reacţiei de reducere a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei, nu s-au putut atinge aceste situaţii limită, deoarece, la presiune mare, conversia a fost prea rapidă pentru a permite măsurători cinetice, iar la presiune mică, a crescut pericolul formării produselor secundare. De aceea, caracterizarea dinamicii procesului s-a făcut pe baza evoluţiei conversiei, prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

EVOLUŢIA CONVERSIEI, ÎN FUNCŢIE DE PARAMETRII EXAMINAŢI

Presiunea, atm.	Temperatura, °C	Solventul	Conversia, %	Timpul, h
10	70	metanol	98,6	0,5
			0,6	1,0
			0,3	1,5
5	70	metanol	94	0,5
			3	1,0
			0,9	1,5
5	25	metanol	61,7	0,5
			9,1	1,0
			4,4	1,5
5	25	izopropanol	11,3	0,5
			7,6	1,0
			5	1,5
5	70	izopropanol	66,4	0,5
			10	1,0
			5,5	1,5

Efectuînd reducerea în soluţii metanolice la presiune şi temperatură ridicată, se constată existenţa unei conversii mari la începutul reacţiei, care scade, apoi, treptat. Coborînd temperatura la 25°C, dar menţinînd presiunea ridicată, s-au realizat, de asemenea, grade de conversie ridicate. Lucrînd la presiune şi temperatură scăzută (5 atm. 25°C), se constată o micşorare esenţială a gradului de conversie (de circa 9 ori). Determinarea cantitativă a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei în aceste condiţii, la timpi mai mari de jumătate de oră de la începerea reacţiei, este îngreunată de apariţia unui produs secundar, care prezintă un cromofor la $\lambda = 388$ nm şi care nu apare atunci cînd reducerea este executată în soluţie de izopropanol. În acest caz, lucrînd la presiuni mici, se menţine un grad de conversie coborît fără importanţă din punct de vedere practic.

Condiţiile de lucru la 10 atm şi 70°C sînt condiţiile optime pentru realizarea unei conversii ridicate şi pentru obţinerea randamentelor maxime, produsul final avînd un grad de puritate avansat. Presiunea mică şi temperatura de lucru redusă duc la viteze de difuziune mici ale produsului de reacţie, acesta rămînînd un timp mai îndelungat pe suprafaţa catalizatorului, ceea ce permite desfăşurarea reacţiilor secundare. Efectuînd reducerea în condiţiile optime amintite, apar mai mulţi intermediari.

O imagine a acestor intermediari s-a obţinut executînd analiza prin metoda cromatografiei pe strat subţire. Se lucrează pe plăci de sticlă de dimensiuni 20×10, acoperite cu silicagel 60 F 254, folosind ca developant amestecul cloroform — acetonă — acid formic (80—10—2), iar revelarea se face privind plăcuţa cromatografică în lumină ultravioletă la $\lambda = 250$ nm. Cromatografia masei de

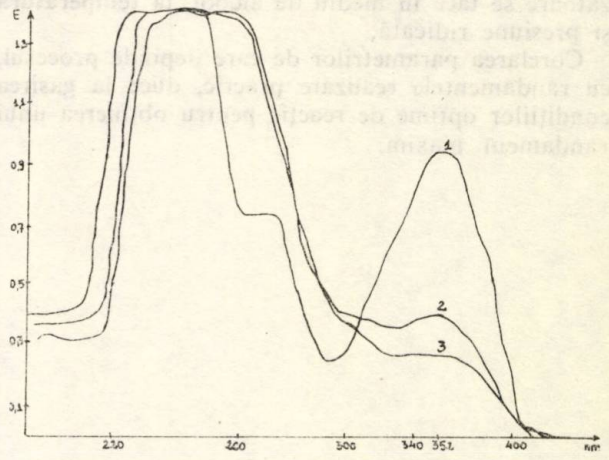


Fig. 3. Spectrele UV ale masei de reacţie 0,01% (ml/ml) de la reducerea 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei la diferite intervale de timp de la începerea reacţiei:
1 — la 0,5 h; *2* — la 1 h; *3* — la 1,5 h.

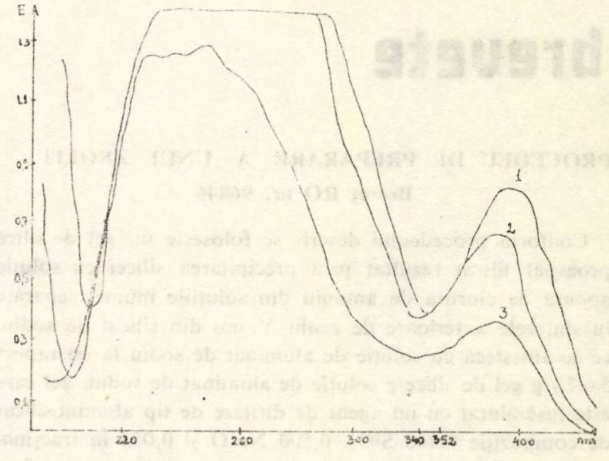


Fig. 4. Spectrele UV ale masei de reacţie 0,01% (ml/ml) de la reducerea 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei la temperaturi şi presiuni diferite. Reducerea se execută în metanol:
1 — la 25°C şi 5 atm.; *2* — la 70°C şi 5 atm.; *3* — la 70°C şi 10 atm.

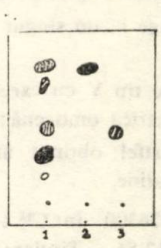


Fig. 5. Cromatograma în strat subţire:
1 — masa de reacţie; *2* — produs iniţial 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidă; *3* — produs final 2-amino-5-feniltiometoxiacetanilidă.

reacţie, executată în condiţiile amintite, permite separarea, cu grade bune de rezoluţie, a mai multor intermediari în procesul de reducere a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei (R_f = 0,97) precum şi a aminei corespunzătoare (R_f = 0,48).

Concluzii

Reducerea nitro-derivaţilor la amina corespunzătoare se face în mediu de alcool, la temperatură şi presiune ridicată.

Corelarea parametrilor de care depinde procesul, cu randamentele realizate practic, duce la găsirea condiţiilor optime de reacţie pentru obţinerea unui randament maxim.

Prelucrarea statistică a datelor experimentale a furnizat ponderea de influenţă a fiecărui factor asupra randamentului.

Studiul cinetic al reacţiei de reducere a facilitat orientarea experimentelor.

Bibliografie

1. WIDDIG, A., THOMAS, H. şi SCHULTZ, H. F., Arz. Forsch., **2**, 1978, p. 2193.
2. Brevet R.F.G., nr. 2332398, 1973.
3. Brevet R.F.G., nr. 2411295, 1974.
4. Brevet R.F.G., nr. 2304764, 1974.
5. Brevet R.F.G., nr. 2363348, 1974.

Intrat în redacţie: 18.I.1989

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI ZEOLIT

Brevet RO nr. 96846

Conform procedeului descris se foloseşte un gel de silice proaspăt filtrat rezultat prin precipitarea silicei cu soluţie apoasă de clorură de amoniu din soluţiile mume, separate în sintezele anterioare de zeolit Y sau din silicat de sodiu, ce se amestecă cu soluţie de aluminat de sodiu la un raport 5—7/l g gel de silice/g soluţie de aluminat de sodiu, gel care este însămînţat cu un agent de dirijare de tip aluminosilicat de compoziţie 0,468 SiO_2, 0,500 Na_2O şi 0,032 în fracţiuni molare Al_2O_3 şi care se cristalizează formînd structura faujazitică cu raport molar $SiO_2/Al_2O_3 > 5$.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— utilizează integral SiO_2 din materia primă, prin recircularea soluţiei-mumă, pentru precipitarea gelului de silice;

— cristalizarea decurge la un singur nivel de temperatură, fără maturare;

— se obţine zeolit de tip Y cu caracteristici superioare şi o distribuţie granulometrică omogenă;

— zeolitul termic astfel obţinut are stabilitate termică deosebită, în medii alcaline.

Cerere de brevet nr. 126300 Int.Cl⁴.: C01B33/28
Data înregistrării: 30.12.86 Titular: Institutul de Cercetări
Data publicării: 02.07.89 Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti

PROCEDEU CONTINUU PENTRU SINTEZA SULFOCIANURII DE AMONIU DE PURITATE AVANSATĂ

Brevet RO nr. 97057

Invenţia constituie o perfecţionare a invenţiei principale, cu descrierea nr. 95825.

Conform procedeului descris, sinteza sulfocianurii de amoniu de puritate avansată se realizează prin reacţia sulfurii de carbon cu amoniacul la presiunea de 6—8 at. Soluţiile apoase rezultate la sinteza din sulfură de carbon şi amoniac sînt supuse unui tratament la 70—90°C, la presiune atmosferică sau uşoară depresiune, în curent de azot sau aer, iar după filtrare soluţia rezultată este supusă unei operaţii de uscare prin atomizare.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— purificarea soluţiilor se face fără consum suplimentar de materiale, printr-un număr redus de faze şi operaţii;

— randamentul de recuperare a sulfocianurii de amoniu din soluţiile sale este mai ridicat prin uscare prin atomizare decît prin cristalizare prin evaporare, filtrare şi uscare.

Cerere de brevet nr.127997 Int.Cl⁴.: C01C3/20
Data înregistrării: 27.04.87 Titular: Institutul de Cercetări
Data publicării: 28.06.89 Produse Auxiliare Organice, Mediaş, Judeţul Sibiu

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ

Structura şi reactivitatea nitrililor

Căldura de combustie şi de formare a unor nitrili alfa, beta-nesaturaţi derivaţi de la benziliden-1H-benzimidazol-2-acetonitril

C.Z.: 541.6:547.238

În vederea stabilirii unor relaţii între structura şi reactivitatea nitrililor, se determină căldura de combustie şi de formare a unor nitrili derivaţi de la benzimidazolacetonitril. Se constată, din datele experimentale, influenţa structurii moleculare asupra valorilor căldurilor de formare ale nitrililor studiaţi.

The combustion heat and the formation of some unsaturated alpha, beta-nitriles derived from benzyliden-1 H- benzimidazole-2-acetonitrile has been determined in order to establish the relations between their structure and their reactivity. The influence of the molecular structure is rendered evident.

С целью установления зависимости реакционной способности нитрилов от их структуры определяют теплоту сгорания и образования некоторых нитрилов, производных бензимидазолацетонитрила. На основе экспериментальных данных найдено, что молекулярная структура оказывает влияние на значения теплот образования изученных нитрилов.

Într-o serie de note [1—4], s-a studiat comportarea în reacţia de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili şi amide α, β-nesaturate şi s-a constatat influenţa exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză şi ale parametrilor de activare.

Într-o altă serie de note [5—12], s-a constatat influenţa exercitată de către substituenţii respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor şi a amidelor α, β-nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie şi de formare.

Rezultatele obţinute au servit în unele cercetări privind studiul hidrolizei α-aminonitrililor secundari în formarea prebiotică a acizilor aminici naturali [13].

În continuarea cercetărilor privind relaţiile între structura şi reactivitatea nitrililor, în această lucrare se prezintă rezultatele obţinute prin determinarea căldurilor de combustie şi de formare ale următorilor nitrili: benziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *o*-clorbenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *m*-clorbenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *p*-clorbenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *o*-nitrobenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *m*-nitrobenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *p*-nitrobenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *o*-hidroxibenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *m*-hidroxibenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *p*-hidroxibenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril; *o*-metoxibenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril şi *p*-dimetilaminobenziliden-1 H-benzimidazol-2-acetonitril.

Conf dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. ION CIOCĂZANU şi dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA — GHEORGHE, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Pesticide.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică (tip Gallenkampf). Prin intermediul unui sistem de termistori legaţi în serie, cele două incinte ale aparatului sînt aduse tot timpul la aceeaşi temperatură. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002—0,003°C. Iniţierea reacţiei de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel şi a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm), la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal./°C, prin efectuarea combustici acidului benzoic [14].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU° a fost făcută prin utilizarea relaţiei:

$$\Delta cU^\circ = C\,\Delta\,T - Q_1 - Q_2$$

unde:

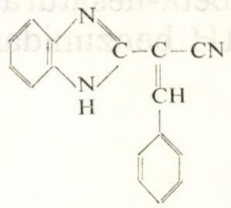
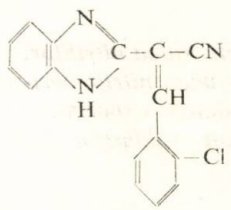
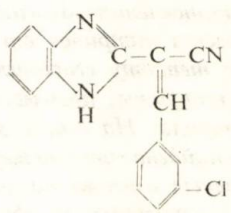
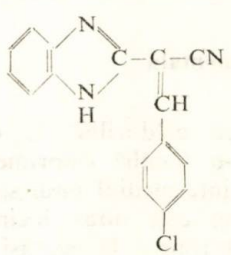
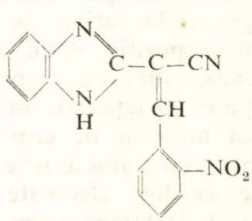
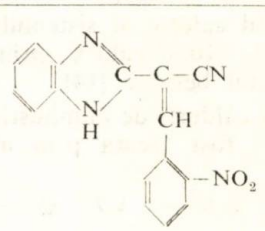
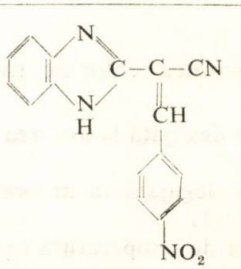
C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/°C;

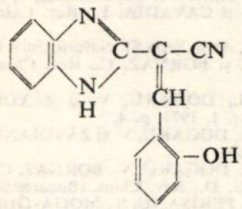
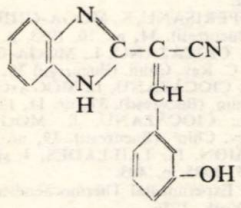
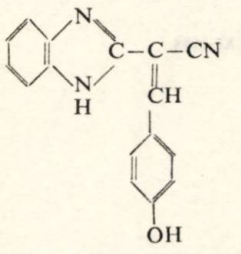
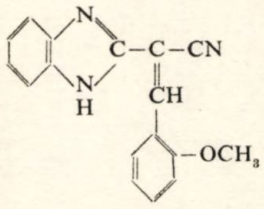
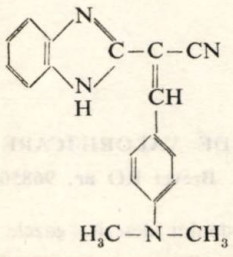
Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;

Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom-nichel, cal;

ΔT — variaţia de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Tabelul 1

Nitrilul	Formula brută	$-\Delta H_c^0$, kcal/mol	ΔH_f^0, kcal/mol
	$C_{16}H_{11}N_3$	−1967,1	−86,52
	$C_{16}H_{10}ClN_3$	−1929,6	−98,65
	$C_{16}H_{10}ClN_3$	−1927,8	−96,85
	$C_{16}H_{10}ClN_3$	−1926,2	−95,25
	$C_{16}H_{10}N_4O_2$	−1916,2	−69,78
	$C_{16}H_{10}N_4O_2$	−1919,6	−72,78
	$C_{16}H_{10}N_4O_2$	−1913,9	−67,48

1	2	3	4
	$C_{16}H_{11}N_3O$	−1914,3	−33,72
	$C_{16}H_{11}N_3O$	−1913,6	−33,02
	$C_{16}H_{11}N_3O$	−1915,9	−35,32
	$C_{17}H_{13}N_3O$	−2092,3	−49,36
	$C_{18}H_{16}N_4$	−2312,2	−72,73

Căldura de combustie a substanţelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanţelor cu azot) [14].

Căldura de combustie la presiune constantă ($\Delta cH°$) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant ($\Delta cU°$), avîndu-se în vedere variaţia stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacţie.

Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa de combustie ($\Delta cH°$), potrivit legii lui Hess, folosind relaţia:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\,\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2}\Delta fH^0_{H_2O(l)} - \frac{x}{2}\Delta fH^0_{HX}$$

unde: $\Delta fH^0_{CO_2}$, $\Delta fH^0_{H_2O(l)}$ şi ΔfH^0_{HX} sînt căldurile de formare cunoscute [14] ale dioxidului de carbon, apei şi acidului halogenat obţinut.

Căldurile-standard de combustie şi de formare ale substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Discutarea rezultatelor

Din datele consemnate în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa respectivă conţine legături puternice, deci are o stabilitate mare. Examinînd, în general, aceste date, se constată că prezenţa substituentului clor în molecula nitrililor-alfa, beta-nesaturaţi conduce la destabilizarea moleculei, comparativ cu nitrilul de referinţă (benziliden-1 H-benzimidazol-

2-acetonitrilul), valorile căldurilor de formare fiind mai mari. Această destabilizare a moleculei se datorește probabil antagonismului dintre efectele $-I$ și $+E$ ale clorului.

În cazul nitrililor care conțin substituentul nitro (efect $-I$ și $-E$), deci puternic atrăgător de electroni, se observă o stabilizare a moleculei comparativ cu nitrilul de referință (benziliden -1 H-benzimidazol-2-acetonitrilul), prin valori scăzute ale căldurilor de formare; în poziția meta se manifestă numai $-I$, în timp ce în pozițiile orto și para- se manifestă ambele efecte $-I$ și $-E$.

Prezența în molecula nitrililor alfa, beta-nesaturați a unor substituenți respingători de electroni, ca HO, CH_3O și $N(CH_3)_2$, determină o stabilizare accentuată a moleculei, rezultînd valori și mai scăzute pentru căldurile de formare.

În concluzie, în această lucrare s-a pus în evidență influența exercitată de efectele electronice ale substituenților asupra stabilității moleculare.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D. Chem. Oil Gas Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D. și CAVADIA, E., Rev. Chim. (București), **22**, nr. 2, 1971, p. 129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria Șt. Naturii Univ. București, **2**, 1971, p. 183.
4. ZĂVOIANU, D. și BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. și ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (București), **27**, nr. 1, 1971, p. 4.
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. și ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim. **22**, 1977, p. 1 369.
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. și ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (București), **29**, nr. 2, 1978, p. 114.
8. ZĂVOIANU, D., PERIȘANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. și RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (București) **33**, nr. 5, 1982, p. 432.
9. ZĂVOIANU, D., PERIȘANU, S., MOGA-GHEORGHE, S. și BORNAZ, C. Rev. Chim. (București), **34**, nr. 10, 1983, p. 987.
10. ZĂVOIANU, D., CIOCAZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O. și BORNAZ, C. Rev. Chim. (București) **36**, nr. 6, 1985, p. 210.
11. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. și BORNAZ, C. Rev. Chim. (București), **37**, nr. 11, 1986, p. 960.
12. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. și BORNAZ, C. Rev. Chim. (București), **39**, nr. 6, 1988, p. 487.
13. BÉJAUD, M., MION, L., TAILLADES, J. și COMMEYRAS. Tetrahedron, **31**, nr. 5, 1975, p. 403.
14. ROSSINI, F., D. Experimental Thermochemistry, **3**, Interscience Publishers Inc., New York, 1956.

Intrat în redacție: 30.XI.1988

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI SORTIMENT DE CARBONAT DE CALCIU PENTRU PASTE DE DINȚI ȘI PRODUSE COSMETICE

Brevet RO nr. 96667

Conform procedeului descris, în scopul optimizării fluxului tehnologic și a obținerii concomitente a unui produs cu un pronunțat caracter hidrofil, se tratează suspensia apoasă de carbonat de calciu de înaltă puritate, cu D-glucitol adăugat în proporție de 0,6—1,2% față de $CaCO_3$ solid, sub agitare intensă, timp de 5—30 min. la temperatura de 50—100°C.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— realizarea unui produs finit, de calitate superioară, constantă;

— simplitate constructivă și parametri de lucru accesibili în ceea ce privește finalizarea tehnologică;

— fiabilitate mărită;

— costuri scăzute pe unitate de produs.

Cerere de brevet nr. 129157
Data înregistrării: 22.07.87
Data publicării: 16.02.89
Int.Cl.[4]: C01F11/18; A61K33/10

Solicitant: Centrul de Chimie, Timișoara
Titular: Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Piatra Neamț

PROCEDEU DE VALORIFICARE A SULFULUI

Brevet RO nr. 96850

Conform procedeului descris, gazele cu bioxid de sulf provenite de la prăjirea concentratului de sulf nativ, se absorb într-o soluție diluată de tiosulfat de amoniu alcalinizată cu apă amoniacală 20%, la pH=5,5—6,0 după care în soluție se adaugă concentrat de sulf în exces de 2—5% și se fierbe la 100—105°C, timp de 5 h, menținîndu-se suspensia la pH=7,0—7,5 prin adăugare de amoniac.

Procedeul conform invenției, prezintă avantajul valorificării concentratului de sulf nativ, cu obținerea unui îngrășămînt lichid de azot și sulf, cu consumuri energetice scăzute.

Cerere de brevet nr. 125780
Data înregistrării: 10.12.86
Data publicării: 15.04.89
Int.Cl.[4]: C01B17/54

Solicitant: Unitatea de Cercetare și Proiectare pentru Metalurgie Neferoasă, Baia Mare.
Titular: Întreprinderea Metalurgică de Metale Neferoase, Baia Mare

ALEXANDRU BOTAR
ADRIAN PĂTRUŢ
GHEORGHE MARCU

Heteropolianioni transportori de dioxigen

II. Structura heteropolianionilor (2)

C.Z.: 541.6:66.012.2

În continuarea studiilor structurale, s-au înregistrat spectrele de absorbţie electronică ale heteropolianionilor anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv, Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, *respectiv* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). *Spectrele de absorbţie în UV conţin benzi de transfer de sarcină intense, caracteristice edificiului polioxoanionic. În cazul* $Z = Co^{II}$, *spectrele de absorbţie în vizibil şi IR apropiat sînt asemănătoare cu cele ale compuşilor pentacoordinaţi ai* Co^{II}, *demonstrînd prezenţa, în cadrul edificiului structural, a unui grup* $Co^{II}O_5$, *cu simetrie de piramidă pătrată distorsionată, cu o poziţie de coordinare terminală liberă. În cazul* $Z = Mn^{II}$, *banda de transfer de sarcină prelungită în vizibil maschează integral benzile de tranziţii d—d aşteptate. S-au întocmit diagrame structurale, care evidenţiază caracteristicile generale şi particulare ale heteropolianionilor anhidri studiaţi, comparativ cu cele ale heteropolianionilor corespondenţi.*

In the frame of the structural studies, the absorption electronic spectra of the anhydrous heteropolyaninos with a modified Keggin structure and modified Dawson structure respectively of the $XZM_mM'_{11-m}O^{5-(-6)}$ *formula and* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}) *formula respectively have been recorded. The UV absorption spectra contain intense charge transfer bands characteristic to the polyoxoanionic edifice. When* $Z = Co^{II}$, *the visible absorption and near IR spectra are similar to those of the* Co^{II} *pentacoordinated compounds, indicating the presence of a distorted square-pyramidal group, with a free terminal coordination position. When* $Z = Mn^{II}$, *the visible extended charge transfer band entirely conceals the expected d—d transition bands. Structural diagrams, underlining the general and specific characteristics of the studied anhydrous heteropolyanions, as compared to the corresponding heteropolyanions are presented and discussed.*

В продолжение структурных исследований были сняты электронные спектры поглощения безводных гетерополианионов с видоизмененной структурой Кеггина или Даусона, имеющих формулу $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, *соответственно* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). *Спектры поглощения в УФ области содержат интенсивные полосы переноса заряда, характерные для полиоксоанионного строения. В случае* $Z = Co^{II}$ *спектры поглощения в видимой и близкой ИК областях сходны со спектрами пентакоординированных соединений* Co^{II}, *что указывает на присутствие в рамках структурного расположения группы* $Co^{II}O_5$ *с искаженной симметрией квадратной пирамиды, имеющей свободную конегную позицию координирования. В случае* $Z = Mn^{II}$ *полоса переноса заряда, продолжающаяся в видимой области полностью маскирует ожидаемые полосы перехода d—d. Составлены структурные диаграммы, в которых выявлены общие и частные характеристики изученных безводных гетерополианионов по сравнению с характеристиками соответствующих гетерополианионов.*

S-au studiat HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv, Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, respectiv, $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($x = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M' = W^{VI}$, Mo^{VI}), care constituie transportori sintetici de dioxigen.

* Nota II (1) a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 11, 1989, p. 870.

Dr. chim. ALEXANDRU BOTAR şi dr. chim. ADRIAN PĂTRUŢ, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Primele două părți ale lucrării au abordat sinteza HPA în etape succesive, respectiv, unele aspecte structurale.

I. Rezultate și discuții

În continuarea investigațiilor structurale, se prezintă spectrele de absorbție electronică și diagramele HPA studiați, comparativ cu cele ale HPA corespondenți, cu structuri Keggin, respectiv, Dawson, complete, lacunare sau modificate (cu apă de constituție).

1. SPECTRE DE ABSORBȚIE ELECTRONICĂ

Spectrele de absorbție electronică evidențiază cel mai bine caracterul de complecși al HPA cu heteroatomi în poziții neechivalente, formați prin coordinarea de cationi metalici ca heteroatomi secundari de către HPA lacunari cu rol de „ligand".

S-au înregistrat spectrele de absorbție electronică ale HPA anhidri studiați, cu structură Keggin modificată, respectiv, Dawson modificată (cu cation exterior R_4N^+; soluții în toluen) și ale HPA corespunzători, cu apă de constituție (cu cation exterior K^+; soluții apoase):

— în domeniul 50 000—12 500 cm^{-1} (200—800 nm), cu ajutorul unui spectrofotometru Specord UV VIS (Carl Zeiss Jena, R.D.G.);

— în domeniul 20 000—7 700 cm^{-1} (500—1 300 nm), cu ajutorul unui spectrofotometru Beckmann DK 2A (Beckmann, R.F.G.).

Pozițiile exacte ale maximelor de absorbție în domeniul 50 000—12 500 cm^{-1} (200—800 nm) s-au stabilit cu un spectrofotometru VSU-2P (Carl Zeiss Jena, R.D.G.).

A. Spectre de absorbție în UV

Spectrele electronice în intervalul 50 000—28 000 cm^{-1} (200—360 nm), corespunzător domeniului UV, conțin benzi de transfer de sarcină foarte intense ($\varepsilon = 10^4$—10^6 $1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), permise de regulile de selecție de spin și Laporte.

Studiile întreprinse în cazul HPA [1—4] au evidențiat existența unei benzi de absorbție ν_1, comună tuturor polioxoanionilor, datorată tranziției electronilor legăturilor *M*—O—*M*. Banda de transfer de sarcină ν_1, unică, de obicei, în cazul HPA de tip Keggin, cu un maxim la ~40 kK * (~250 nm), apare scindată în cazul HPA de tip Dawson, cu două umere largi situate la ~34 kK (~295 nm) și ~40 kK (~250 nm).

Banda de absorbție ν_1 se găsește în coada unei benzi mai intense ν_2, care prezintă un maxim de absorbție la ~50 kK (~200 nm). Banda mai intensă este interpretată în sensul unui transfer de sarcină, de la atomii de oxigen terminali, la atomii adendului M corespunzător, prin tranziții $d_{\pi-p\pi}$ ale electronilor din legăturile M—$O_{(4)}$ (la HPA de tip Keggin), respectiv M—$O_{(6)}$ (la HPA de tip Dawson).

Spectrele de absorbție în UV ale HPA cu structuri asemănătoare sînt apropiate. Întrucît benzile de transfer de sarcină sînt caracteristice scheletului polianionic, natura heteroatomilor primari și secundari, caracterul complet, lacunar sau modificat al structurii și chiar natura adenzilor au o influență limitată asupra alurii benzilor și poziției maximelor de absorbție. Din aceste considerente, interesul acordat investigării HPA prin spectrofotometrie în UV este limitat. Se prezintă cîteva date succinte referitoare la HPA studiați.

Astfel, HPA cu structură Keggin modificată, cu apă de constituție sau anhidri, prezintă:

— pentru banda ν_1: un umăr larg în regiunea 240—260 nm (~41 500—38 500 cm^{-1}) în cazul cu adenzi identici ($M = M' = W^{VI}$), respectiv, două umere în regiunea 235—260 nm (~42 500—38 500 cm^{-1}) în cazul cu adenzi amestecați ($M \neq M'$);

— pentru banda ν_2: un maxim în regiunea 200—210 nm (~50 000—47 500 cm^{-1}).

HPA cu structură Dawson modificată, cu apă de constituție sau anhidri, prezintă:

— pentru banda ν_1: două umere în regiunea 240—290 nm (~41 500—34 500 cm^{-1}) în cazul cu adenzi identici sau amestecați;

— pentru banda ν_2: un maxim în regiunea 200—210 nm (~50 000—47 500 cm^{-1}).

B. Spectre de absorbție în vizibil și IR apropiat

Spectrele electronice din intervalul 28 000—7 700 cm^{-1} (360—1 300 nm), corespunzător domeniului vizibil și IR apropiat, se caracterizează prin existența unor benzi datorate tranzițiilor de cîmp cristalin, de tip *d*—*d* pentru cationi tranziționali, respectiv de tip *f*—*f* pentru cationi ai lantanidelor și actinidelor.

În HPA simpli, adenzii *M* au, de obicei, număr de oxidare maxim, corespunzător unei configurații electronice d^0. De aceea, spectrele de absorbție în vizibil și IR apropiat ale HPA conțin benzi de tranziție *d*—*d* sau *f*—*f* doar în cazul prezenței unor cationi tranziționali, respectiv ai lantanidelor sau actinidelor, cu numere de oxidare inferioare, avînd rol de heteroatom primar sau secundar, precum și în cazul prezenței unor adenzi reduși.

Culoarea compușilor de coordinare se datorează, în general, unor cromofori definiți prin benzi de absorbție *d*—*d* sau *f*—*f* în regiuni specifice ale domeniului vizibil. Într-un număr limitat de cazuri, benzile de transfer de sarcină din UV, prelungite în vizibil, pot influența culoarea compușilor.

a) HPA cu $Z = Co^{II}$

În HPA cu apă de constituție cu structură Keggin modificată, respectiv, Dawson modificată, cu formula cadru $XCo^{II}M_mM'_{11-m}O_{39}(H_2O)^{5-(6-)}$, respectiv, $P_2Co^{II}M_nM'_{17-n}O_{61}(H_2O)^{8-}$ ($X = P^V$, Si^{IV}; $M, M' = W^{VI}$, Mo^{VI}), cationul Co^{2+} este coordinat ca heteroatom secundar în centrul unui octaedru distorsionat $Co^{II}O_5(H_2O)$, cu simetrie D_{4h}. Spectrul de absorbție în vizibil și IR apropiat conține benzi caracteristice unui cation d^7 înconjurat de 6 liganzi (număr de coordinare 6). Cromoforul $Co^{II}O_6$ determină culoarea roz-violacee în stare cristalină, respectiv roz pînă la roșu în soluție a HPA corespunzători.

* kK = kiloKaiser (1 kK = 10^3 cm^{-1})

Deoarece heteroatomul primar şi adenzii au influenţă minimă asupra spectrelor de absorbţie în vizibil şi IR apropiat, determinînd doar modificări foarte uşoare ale poziţiei şi intensităţii benzilor de absorbţie, se alege în exemplificări cazul cu adenzi identici ($M = M' = W^{VI}$) şi heteroatom primar $X = P^{V}$.

Spectrele de absorbţie în vizibil şi IR apropiat ale HPA $PCo^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)^{5-}$ şi $P_2Co^{II}W_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}$ sînt prezentate în figura 1.

Pentru interpretarea spectrelor de absorbţie, s-a ales ca referinţă aquacomplexul $Co(H_2O)_6^{2+}$, datorită configuraţiei octaedrice, cu simetrie O_h, a coordinării prin intermediul unui atom de oxigen şi a electronegativităţii apropiate a oxigenului şi a apei.

Tabelul 1 prezintă benzile caracteristice, poziţiile maximelor de absorbţie şi coeficienţii molari de extincţie pentru HPA $PCo^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)^{5-}$ şi $P_2Co^{II}W_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}$, comparativ cu aquacomplexul $Co(H_2O)_6^{2+}$.

Tabelul 1

BENZI DE ABSORBŢIE ELECTRONICĂ ÎN VIZIBIL ŞI IR APROPIAT ALE UNOR COMPUŞI AI Co^{II} CU NUMĂR DE COORDINARE 6.

Bandă de absorbţie	Maxim de absorbţie $\bar{\nu}$ (cm^{-1})/λ (nm) (ε (l mol^{-1} cm^{-1}))		
	* $Co(H_2O)_6^{2+}$	$PCo^{II}W_{11}O_{39}$ $(H_2O)^{5-}$	$P_2Co^{II}W_{17}O_{61}$ $(H_2O)^{8-}$
ν_1: $^4T_{1g(F)} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4T_{2g(F)}$	8 100/1 235 (2)	7 800/1 282 (6)	7 800/1 282 (9)
ν_2: $^4T_{1g(F)} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4A_{2g(F)}$	16 000/625u (0,3)	—	—
ν_3: $^4T_{1g(F)} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4T_{1g(P)}$	19 400/515 (4,6)	18 600/538 (70) 19 800/505 (60)	18 400/543 (120) 19 900/503 (110)

* Conform [5]

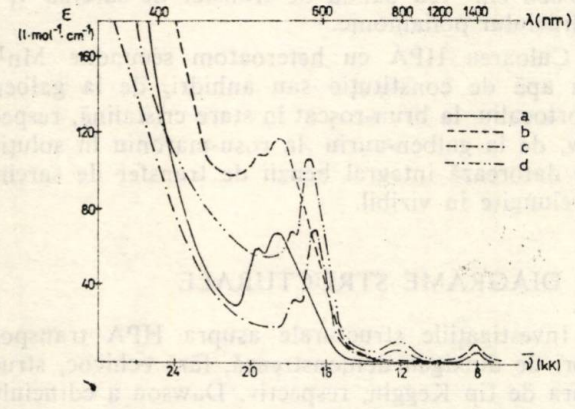


Fig. 1. Spectre de absorbţie în vizibil şi IR apropiat ale soluţiilor apoase (pH = 4) ale compuşilor:

a — $K_5[PCo^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)].14\ H_2O$

b — $K_8[P_2Co^{II}W_{17}O_{61}(H_2O)].19\ H_2O$

respectiv, ale soluţiilor în toluen ale compuşilor:

c — $[(C_8H_{17})_4N]_5\ [PCo^{II}W_{11}O_{39}]$

d — $[(C_7H_{15})_4N]_8\ [P_2Co^{II}W_{17}O_{61}]$

În conformitate cu diagrama Tanabe-Sugano de scindere a termenilor pentru ioni d^7 cu înconjurare octaedrică, spectrul de absorbţie electronică conţine 3 benzi atribuite tranziţiilor de la termenul fundamental $^4T_{1g(F)}$.

Tranziţia la termenul $^4A_{2g(F)}$ este o tranziţie de 2 electroni ($t_{2g^5eg^2} \rightarrow t_{2g^3eg^4}$), ceea ce explică estomparea benzii ν_2, redusă la un număr în spectrul ionului hidratat şi absentă în cele ale HPA.

Tendinţa de scindare a benzii ν_3, evidentă în cazul HPA, se datorează tranziţiilor la stări de dublet, datorită prezenţei unui nivel de multiplicitate doi, precum şi altor factori, ca de exemplu un efect Jahn-Teller în interiorul termenului $^4T_{1g(P)}$.

În cazul HPA, benzile de absorbţie sînt deplasate spre frecvenţe mai mici, indicînd o scădere a tăriei cîmpului de coordinare a liganzilor, deoarece 5 atomi de oxigen din octaedrul $Co^{II}O_5(H_2O)$ sînt comuni mai multor octaedre şi, eventual, unui tetraedru, iar poziţiile lor sînt fixate de edificiul polianionic.

Creşterea semnificativă a intensităţii benzilor de absorbţie în cazul HPA indică o distorsiune mai pronunţată a octaedrului care conţine cationul Co^{2+}, cu abaterea simetriei cîmpului de liganzi de la cea octaedrică. Unul dintre atomii de oxigen, aparţinînd moleculei de H_2O, este situat mai aproape de cationul Co^{2+} iar apropierea orbitalilor săi $2p$ populaţi favorizează, prin repulsie electronică, tranziţiile spre nivele energetice excitate, cu creşterea observată a intensităţii benzilor de absorbţie.

Informaţiile spectrale obţinute sînt în acord cu datele succinte din literatură referitoare la spectrele electronice ale unor HPA cu heteroatom secundar Co^{II} şi apă de constituţie [6, 7].

Eliminarea apei de constituţie duce la HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, cu formula cadru $XCo^{II}M_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, respectiv $P_2Co^{II}M_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}, Si^{IV}$; M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}). Datorită absenţei moleculei de H_2O, cationul Co^{2+} se află coordinat în interiorul unei piramide pătrate distorsionate $Co^{II}O_5$, cu simetrie D_{3h}.

Dacă anhidrizarea se realizează cu o bromură de tetraalchilamoniu de dimensiuni corespunzătoare, faza organică în care este transferat HPA anhidru se colorează imediat în verde. Cromoforul $Co^{II}O_5$ determină culoarea verde, mai puţin obişnuită, în stare cristalină şi în soluţie.

Spectrele de absorbţie în vizibil şi IR apropiat ale HPA $PCo^{II}W_{11}O_{39}^{5-}$ şi $P_2Co^{II}W_{17}O_{61}^{8-}$ sînt prezentate în figura. 1.

Atribuirea spectrelor compuşilor pentacoordinaţi ai Co^{II} este incertă, datorită posibilităţii de amestecare a nivelelor energetice prin intermediul operatorului spin-orbită. De aceea, numărul compuşilor investigaţi spectral, care conţin un cation d^7 înconjurat de 5 liganzi (număr de coordinare 5), este redus. Pentru interpretarea spectrelor de absorbţie a HPA anhidri studiaţi s-a ales ca referinţă cationul complex

$Co^{II}(ClO_4)(OAsMePh_2)_4^+$, cu configurație de piramidă pătrată și simetrie C_{4v}[8].

Tabelul 2 prezintă benzile caracteristice, pozițiile maximelor de absorbție și coeficienții molari de

Tabelul 2

BENZI DE ABSORBȚIE ELECTRONICĂ ÎN VIZIBIL ȘI IR APROPIAT ALE UNOR COMPUȘI AI Co^{II} CU NUMĂR DE COORDINARE 5

* Bandă de absorbție	Maxim de absorbție $\bar{\nu}$ (cm^{-1})/λ (nm) (ε (l.mol^{-1} cm^{-1}))		
	* $Co(ClO_4)(OAsMePh_2)_4^+$	$PCo^{II}W_{11}O_{39}^{5-}$	$P_2Co^{II}W_{17}O_{61}^{8-}$
$^4A_2(F) \rightarrow {}^4B_1(F)$	12 000/833	12 800/780 (6)	12 900/775 (10)
$^4A_2(F) \rightarrow {}^4E(P)$	17 400/575 u	16 500/605 (70) 17 500/570 (35)	16 800/595 (110) 17 400/575 (40)
$^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_2(P)$	22 500/445 u	—	—

* Conform [8]

extincție pentru HPA $PCo^{II}W_{11}O_{39}^{5-}$ și $P_2Co^{II}W_{17}O_{61}^{8-}$, comparativ cu cationul complex, $Co^{II}(ClO_4)(OAsMePh_2)_4^+$.

La limita cîmpului tare, tranzițiile la termenii $^4B_1(F)$ și $^4A_2(P)$ sînt tranziții de 2 electroni, cărora le corespund benzi slabe, care, adesea, nu se rezolvă. Acest aspect este evident și în cazul HPA anhidri investigați.

Dacă, însă, pentru anhidrizare se folosește o clorură de tetraalchilamoniu de dimensiuni similare, faza organică în care este transferat HPA anhidru se colorează în roz-purpuriu, caracteristic ionului Co^{2+} cu înconjurare octaedrică. Spectrele de absorbție a HPA astfel obținuți sînt foarte apropiate de cele ale HPA corespondenți cu apă de constituție, avînd benzile ușor deplasate spre frecvențe mai mici. Deoarece factorul steric impune eliminarea moleculei de apă de constituție, se apreciază că este posibil ca cea de-a șasea poziție de coordinare, devenită vacantă, să fie imediat ocupată de un atom de clor (de fapt un anion Cl^-).

K a t s o u l i s și P o p e au remarcat, la rîndul lor, fără alte comentarii, diferența cromatică, oarecum neașteptată, la anhidrizarea HPA cu bromuri sau cloruri de tetraalchilamoniu [9].

b) HPA cu $Z = Mn^{II}$

HPA cu heteroatom secundar Mn^{II}, cu structură Keggin modificată sau Dawson modificată, cu apă de constituție sau anhidri, constituie un caz particular, fără benzi de tranziție *d*—*d* rezolvate în spectrul electronic.

În general, soluțiile apoase ale sărurilor cationului Mn^{2+}, cu configurație electronică caracteristică d^5, sînt slab roz, aproape incolore. Aceasta se datorează prezenței, în spectrul de absorbție în vizibil, a unei succesiuni de benzi *d*—*d* înguste, unele de intercombinare, interzise de regulile de selecție Laporte și de spin și, ca atare, de intensitate foarte scăzută ($\varepsilon \sim 10^{-2}$ 1·mol^{-1}cm^{-1}). În HPA cu heteroatom secundar Mn^{II}, banda de transfer de sarcină se prelungește pînă la 16 000—14 000 cm^{-1}, acoperind aproape integral domeniul vizibil și mascînd toate benzile de tranziție *d*—*d* așteptate.

Spectrele de absorbție în vizibil și IR apropiat în HPA $PMn^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)^{5-}$ și $P_2Mn^{II}W_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}$, respectiv $PMn^{II}W_{11}O_{39}^{5-}$ și $P_2Mn^{II}W_{17}O_{61}^{8-}$ sînt prezentate în figura 2.

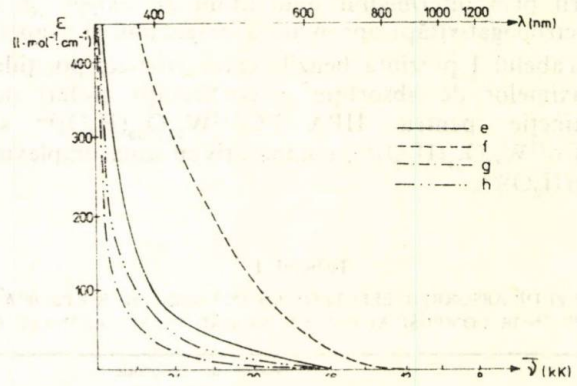


Fig. 2. Spectre de absorbție în vizibil și IR apropiat ale soluțiilor apoase (pH = 4) ale compușilor:

e — $K_5[PMn^{II}W_{11}O_{39}(H_2O)].14\ H_2O$
f — $K_8[P_2Mn^{II}W_{17}O_{61}(H_2O)].18\ H_2O$

respectiv, ale soluțiilor în toluen ale compușilor:

g — $[(C_8H_{17})_4N]_5\ [PMn^{II}W_{11}O_{39}]$
h — $[(C_7H_{15})_4N]_8\ [P_2Mn^{II}W_{17}O_{61}]$

Prelungirea neobișnuită a benzii de transfer de sarcină metal (Mn^{II})—ligand (HPA lacunar) în domeniul vizibil evidențiază caracterul reducător pronunțat al cationului Mn^{2+}, care determină o participare intensă la transferul de sarcină din interiorul polianionului [6, 10]. Banda de transfer de sarcină metal-ligand crește în intensitate cu frecvența pentru a se confunda, practic, de la 28 000—30 000 cm^{-1} cu banda de transfer de sarcină ν_1 a edificiului polianionic.

Culoarea HPA cu heteroatom secundar Mn^{II}, cu apă de constituție sau anhidri, de la galben-portocaliu la brun-roșcat în stare cristalină, respectiv, de la galben-auriu la roșu-maroniu în soluție, se datorează integral benzii de transfer de sarcină prelungite în vizibil.

2. DIAGRAME STRUCTURALE

Investigațiile structurale asupra HPA transportori de dioxigen demonstrează, fără echivoc, structura de tip Keggin, respectiv, Dawson a edificiului polianionic, precum și prezența unor particularități distincte. Corelarea rezultatelor obținute cu informațiile din literatură permite întocmirea unor diagrame, care evidențiază caracteristicile generale și particulare ale HPA anhidri studiați, precum și proveniența, mai mult sau mai puțin formală, a structurii lor din structura Keggin completă, respec-

tiv, Dawson completă, în etape succesive, care coincid cu cele urmate de sinteza propriu-zisă a HPA.

Pentru simplificare, se alege cazul cu adenzi identici ($M=M'$), dar se fac precizările necesare şi pentru cazul cu adenzi amestecaţi ($M \neq M'$).

Figurile 3 şi 4 prezintă diagrame ideale ale HPA cu structură de tip Keggin, respectiv, Dawson.

Autorii menţionează că aceste diagrame nu constituie imagini plane ale structurii spaţiale a HPA. Ele sînt simple reprezentări, care localizează doar poziţiile atomilor „grei" din HPA (heteroatomi, adenzi), neglijînd atomii „uşori" sau moleculele „uşoare" (liganzi etc.). Legăturile dintre atomii „grei" se realizează prin intermediul atomilor de oxigen, ca liganzi, care nu sînt figuraţi. Astfel, liniile ce unesc diferiţii atomi din diagramele din figurile 3 şi 4 nu au corespondent real în legături chimice.

Figura 5 înfăţişează reprezentări ideale ale grupului „activ" în care au loc modificări şi rearanjări structurale.

Termenul ideal semnifică faptul că reprezentările figurate nu ţin cont de distorsiunile care intervin în structurile reale ale HPA.

Structura de referinţă a HPA anhidru α-$XZM_{11}O_{39}^{5-(6-)}$ ($X=P^{V}$, Si^{IV}; $M=W^{VI}$) este cea a HPA Keggin complet α-$XM_{12}O_{40}^{3-(4-)}$, format dintr-un tetraedru central XO_4, înconjurat simetric de 12 octaedre MO_6. Cei 12 adenzi M, notaţi cu cifre arabe de la 1 la 12, ocupă poziţii echivalente în edificiul structural (fig. 3a). Fiecare grup MO_6 este un octaedru distorsionat, cu un adend M în centru şi 6 atomi de oxigen în colţuri, notaţi cu litere mici, de la a la f (fig. 5a).

Îndepărtarea unui adend M (s-a ales poziţia 7) şi a atomului său de oxigen terminal $O_{(4)}$ (poziţia f) duce la HPA α-$XM_{11}O_{39}^{7-(-8)}$, cu structură Keggin monolacunară (fig. 3*b*). Modificările structurale, cu îndepărtarea unei unităţi MO^{4+}, se produc în grupul „activ", iniţial octaedrul care conţinea adendul M_7, care devine o cavitate delimitată de 5 atomi de oxigen (fig. 5*b*).

Coordinarea unui cation Z ca heteroatom secundar (poziţia 7), în interiorul cavităţii O_5, care funcţionează ca ligand pentadentat, duce la HPA α-$XZM_{11}O_{39}(H_2O)^{5-(6-)}$ cu structură Keggin modificată (cu apă de constituţie) (fig. 3*c*). Cea de-a şasea poziţie de coordinare a heteroatomului secundar Z (poziţia f) este ocupată de o moleculă de apă de constituţie, refăcîndu-se simetria octaedrică distorsionată grupului „activ", devenit $ZO_5(H_2O)$ (fig. 5*c*).

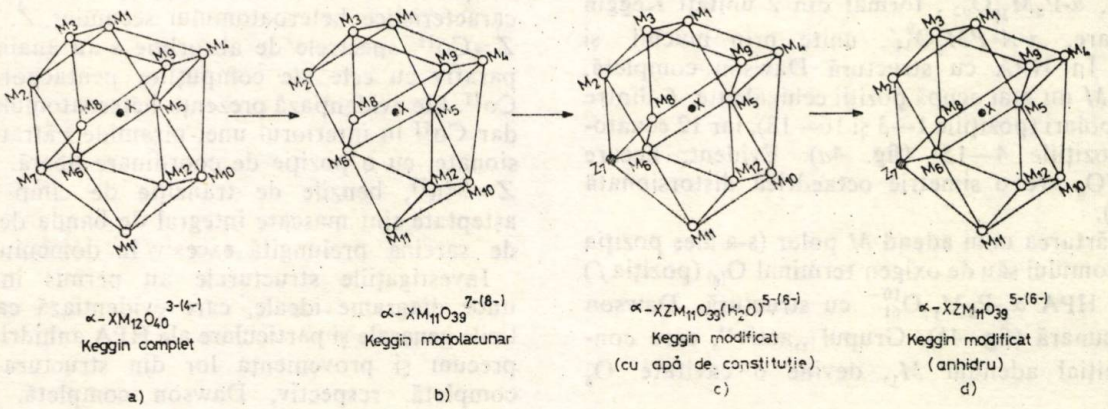


Fig. 3. Diagrame ideale ale HPA cu structură de tip Keggin.

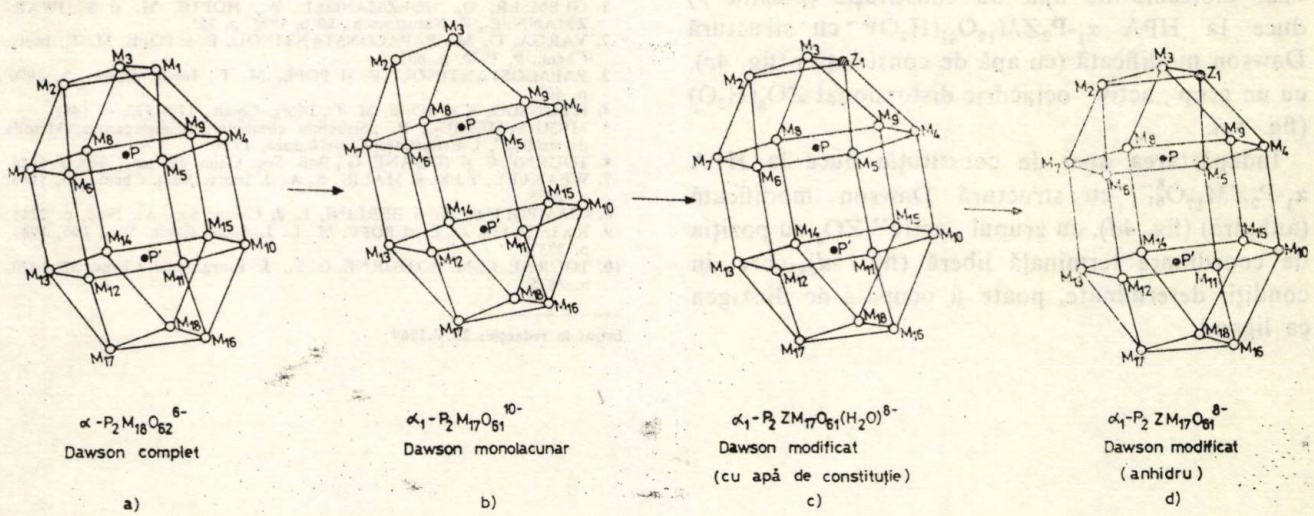


Fig. 4. Diagrame ideale ale HPA cu structură de tip Dawson.

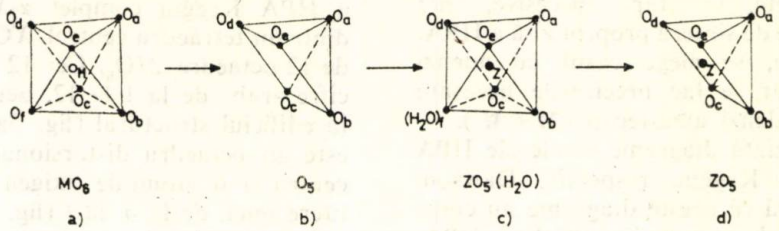


Fig. 5. Reprezentări ideale ale grupului în care se produc modificări şi rearanjări structurale.

În fine, îndepărtarea moleculei de apă de constituţie duce la HPA α-$XZM_{11}O_{39}^{5-(6-)}$ cu structură Keggin modificată (anhidră). Diagrama structurală, care ignoră liganzii, nu evidenţiază anhidrizarea (fig. 3 *d*). În schimb, ea este ilustrată de reprezentarea grupului „activ", care devine o piramidă pătrată cu o poziţie de coordinare terminală liberă (fig. 5*d*). În condiţii determinate, dioxigenul este adsorbit ca ligand tocmai în această poziţie.

În cazul cu adenzi amestecaţi studiat ($M \neq M'$; $M = W^{VI}$; $M' = Mo^{VI}$), cei 2 adenzi M' fac parte din acelaşi triplet cu adendul M îndepărtat, ocupînd poziţiile 6 şi 8, atunci cînd acesta se găseşte, iniţial, în poziţia 7.

Structura de referinţă a HPA anhidru α_1-$P_2ZM_{17}O_{61}^{8-}$ ($M = W^{VI}$) este cea a HPA Dawson complet, α-$P_2M_{18}O_{62}^{6-}$, format din 2 unităţi Keggin trilacunare, α-*A*-$PM_9O_{34}^{9-}$, unite prin muchii şi colţuri. În HPA cu structură Dawson completă, adenzii M nu mai ocupă poziţii echivalente, 6 dintre ei fiind polari (poziţiile 1—3 şi 16—18), iar 12 ecuatoriali (poziţiile 4—15) (fig. 4*a*). Evident, fiecare grup MO_6 are o simetrie octaedrică distorsionată (fig. 5*a*).

Îndepărtarea unui adend M polar (s-a ales poziţia 1) şi a atomului său de oxigen terminal $O_{(6)}$ (poziţia *f*) duce la HPA α_1-$P_2M_{17}O_{61}^{10-}$ cu structură Dawson monolacunară (fig. 4*b*). Grupul „activ", care conţinea iniţial adendul M_1, devine o cavitate O_5 (fig. 5*b*).

Coordinarea cationului Z, ca heteroatom secundar în centrul cavităţii O_5 (poziţia 1), şi introducerea unei molecule de apă de constituţie (poziţia *f*) duce la HPA α_1-$P_2ZM_{17}O_{61}(H_2O)^{8-}$ cu structură Dawson modificată (cu apă de constituţie) (fig. 4*c*), cu un grup „activ" octaedric distorsionat $ZO_5(H_2O)$ (fig. 5*c*).

Îndepărtarea apei de constituţie duce la HPA α_1-$P_2ZM_{17}O_{61}^{8-}$, cu structură Dawson modificată (anhidră) (fig. 4*d*), cu grupul „activ" ZO_5 cu poziţia de coordinare terminală liberă (fig. 5*d*), care, în condiţii determinate, poate fi ocupată de dioxigen ca ligand.

În cazul cu adenzi amestecaţi studiat ($M \neq M'$; $M = W^{VI}$; $M' = Mo^{VI}$), adendul M' ocupă o poziţie ecuatorială, poziţia 4 fiind cea mai probabilă atunci cînd se îndepărtează adendul M din poziţia 1.

II. Concluzii

În continuarea studiilor structurale, s-au înregistrat şi interpretat spectrele de absorbţie electronică ale HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv, Dawson modificată, comparativ cu cele ale HPA corespondenţi cu apă de constituţie.

Spectrele de absorbţie în UV conţin benzi de transfer de sarcină intense, caracteristice edificiului polioxoanionic.

Spectrele de absorbţie în vizibil şi IR apropiat conţin benzi datorate tranziţiilor de cîmp cristalin, caracteristice heteroatomului secundar Z. În cazul $Z = Co^{II}$, spectrele de absorbţie s-au analizat comparativ cu cele ale compuşilor pentacoordinaţi ai Co^{II}. Ele evidenţiază prezenţa heteroatomului secundar Co^{II} în interiorul unei piramide pătrate distorsionate, cu o poziţie de coordinare liberă. În cazul $Z = Mn^{II}$, benzile de tranziţie de cîmp cristalin aşteptate sînt mascate integral de banda de transfer de sarcină prelungită excesiv în domeniul vizibil.

Investigaţiile structurale au permis întocmirea unor diagrame ideale, care evidenţiază caracteristicile generale şi particulare ale HPA anhidri studiaţi, precum şi provenienţa lor din structura Keggin completă, respectiv, Dawson completă, printr-o serie de transformări succesive.

Bibliografie

1. GLEMSER, O., HOLZMANGEL, W., HOPTE, M. şi SCHWARZMANN, E., Z. Naturforsch., **20** b, 1965, p. 725.
2. VARGA, G. M., PAPACONSTANTINOU, E. şi POPE, M. T., Inorg. Chem., **9**, 1970, p. 662.
3. PAPACOSTANTINOU, E. şi POPE, M. T., Inorg. Chem., **9**, 1970, p. 667.
4. HYUNSOO, S. şi POPE, M. T., Inorg. Chem., **11**, 1972, p. 1441.
5. MICU-SEMENIUC, R. „Structura combinaţiilor anorganice (Metode de studiu)", Universitatea Cluj-Napoca, 1978.
6. TOURNÉ, C. şi TOURNÉ, G., Bull. Soc. Chim. France, 1969, p. 1124.
7. WEAKLEY, T.J.R. şi MALIK, S. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1988, p. 2935.
8. CIAMPOLINI, M. şi BERLINI, I., J. Chem. Soc. A., 1968, p. 2241.
9. KATSOULIS, D. E. şi POPE, M. T., J. Amer. Chem. Soc., **106**, 1984, p. 2737.
10. TOURNÉ, C. M. şi TOURNÉ, G. F., J. Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1970, p. 3875.

Intrat în redacţie: 23.V.1989

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial

V. Model mixt pentru curgerea fazei solide

CZ.: 66.096.5:681.5.015

Continuînd studiul distribuției timpului de staționare și a modelării curgerii solidelor, într-un fluidizator diferențial [21], *în această lucrare s-a testat un model mixt ce include, pe lîngă zone eficiente de curgere și zone moarte. Influența variației continue a unghiului de înclinație pe direcția radială a spirei s-a stabilit prin analiza curbelor de distribuție în rigola pneumatică, la diverse pante. Rezultatele analizei confirmă valabilitatea modelului mixt pentru descrierea curgerii fazei solide prin utilaj.*

Continuing the study of the distribution of the retention time and of the solids flow modelling a differential fluidizing agent [21], *in this paper a mixed model also including dead zones besides the efficient flow zones has been tested. The influence of the continuous variation of the inclination angle upon the radial spire direction has been established by the analysis of the distribution curves in the airslide for different slopes. The result of the analysis confirm the validity of the mixed model for the solid phase flow through the facility.*

В продолжение изучения распределения времени пребывания и моделирования течения твёрдых тел в дифференциальном ожижающем устройстве [21], в настоящей работе испытывалась смешанная модель, включающая, помимо эффективных зон течения и мёртвые зоны. Путём анализа кривых распределения в пневматическом канале при различных наклонах было установлено влияние непрерывного изменения угла наклона в радиальном направлении витка. Результаты анализа подтверждают пригодность смешанной модели для описания течения твёрдой фазы через аппарат.

Atunci cînd curgerea fluidului sau a solidului se abate mult de la idealitate din cauza formării de trasee preferențiale, a recirculării, a vîrtejurilor în colțuri etc., modelul de dispersie sau modelul cu recipiente în serie nu pot caracteriza în mod satisfăcător curgerea reală.

Acest tip de curgere poate fi întîlnit în reactoarele industriale de tip recipiente cu agitare și în reactoare cu strat fluidizat. În aceste cazuri, este probabil mai practic să se considere reactorul real ca fiind constituit din zone de curgere interconectate, avînd diferite tipuri de curgeri între ele și în jurul acestor zone. Astfel de curgeri caracterizează modelele mixte [1—2].

Următoarele tipuri de zone se utilizează în constituirea modelelor mixte; zone în curgere cu deplasare totală, zone în curgere cu amestecare perfectă, zone în curgere dispersată și zone stagnante (moarte) [2—8].

În afara acestor regiuni, în modelele de curgere se mai pot utiliza următoarele tipuri de curgeri: curgerea cu ocolire, curgerea transversală, curgerea cu amestecare inversă și scurtcircuitarea [9—15].

Acestea sînt componentele modelelor mixte și problema care se pune în analiza lor este de a determina volumele diferitelor zone și viteza din fiecare tip de curgere, astfel încît curbele de răspuns ale modelului să corespundă cît mai bine cu curbele de răspuns ale recipientului real.

Lucrarea își propune să dezvolte un model mixt care să aproximeze cît mai bine fenomenul de curgere a solidelor, prin intermediul curbelor de distribuție a timpilor de staționare, în coloanele de fluidizare și în rigola pneumatică-auxiliară.

I. Elaborarea modelului

Din forma și alura curbelor experimentale *E*, *F* și *I* [16], precum și din observațiile vizuale [17] s-a propus un model mixt, în sistem multietajat, pentru a aproxima curgerea fazei solide. În acest sistem, fiecare etaj se consideră a fi alcătuit din trei zone: curgere-piston, curgere cu amestecare perfectă și zonă stagnantă sau moartă. Multietajarea concepută aici este sinonimă cu o înseriere de „*N*" recipiente, în care există zonele specificate.

Nota IV a apărut în Rev. Chim. (București) **40**, nr. 9—10, 1989, p. 781.

Dr. ing. IOAN N. TODEA, Întreprinderea Chimică — Turda.
Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

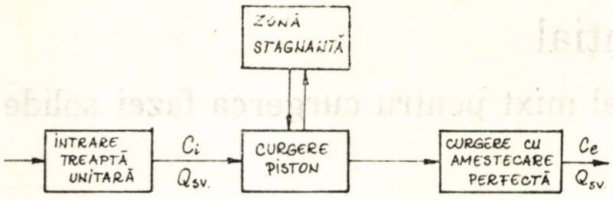


Fig. 1. Schema modelului mixt — pentru un etaj.

În figura 1 se redă schema de principiu a modelului, pentru un etaj, cu zonele specificate. Se observă că cele două zone, care prezintă curgeri eficiente, sînt înseriate, pe cînd zona moartă realizează schimb de substanţă cu zona în curgere cu deplasare totală.

Pentru semnalul de intrare în impuls unitar (treaptă unitară Heaviside), funcţia-treaptă este [18]:

$$c_i/s \tag{1}$$

unde:

c_i este concentraţia iniţială a trasorului;
s — variabila Laplace.

Funcţia de transfer a unui reactor cu deplasare totală care schimbă masă cu zona stagnantă este:

$$G_{(s)} = e^{-\beta s/a} \tag{2}$$

iar a unui reactor cu amestecare perfectă:

$$G_{(s)} = \frac{a}{s + a} \tag{3}$$

unde β este un parametru al modelului ce caracterizează schimbul de substanţă între zone;

$$a = \frac{Q_s}{b\,(1 - m)\,V \cdot \rho} = \frac{Q_{sv}}{b\,(1 - m)\,V} \tag{4}$$

unde:

Q_{sv} este debitul volumetric de solid, m³/s;
b — fracţia de material din volumul sistemului ce curge în bloc (tip piston);
m — fracţia de material stagnantă (volum mort);
V — volumul etajului, m³.

Schema-bloc a acestui ansamblu de funcţii de transfer, în interdependenţa lor, dintr-un etaj, se arată în figura 2.

Ţinînd seamă de relaţia:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q_{sv}} \tag{5}$$

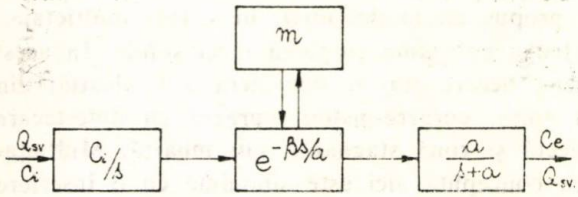


Fig. 2. Schema-bloc a unui etaj din modelul mixt.

constanta „a" capătă forma următoare:

$$a = \frac{1}{b\,(1 - m)\,\bar{t}} \tag{6}$$

Făcînd înlocuirea:

$$\frac{1}{b\,(1 - m)} = \lambda \tag{7}$$

rezultă:

$$a = \frac{\lambda}{\bar{t}} \tag{8}$$

în care: λ este un alt parametru al modelului reprezentînd o măsură a eficienţei de amestecare.

Funcţia de transfer pentru succesiunea zonelor dintr-un singur etaj real (fig. 2) este:

$$\frac{c_{e(s)}}{c_{i(s)}} = \frac{1}{\left(\frac{\bar{t}}{\lambda}s + 1\right)}\, e^{-\beta s} \tag{9}$$

şi funcţia de transfer pentru „N" etaje va fi:

$$\left[\frac{c_{e(s)}}{c_{i(s)}} = \frac{1}{\prod_{i=1}^{N}\left(\frac{\bar{t}_i}{\lambda}s + 1\right)}\right] e^{-\sum_{i=1}^{N}\beta_i s} \tag{10}$$

Funcţia „F" pentru „N" etaje, a distribuţiei timpului de staţionare, la o intrare în treaptă a trasorului, are următoarea expresie:

$$F_{(t)} = 1 - e^{-\lambda\left(\frac{t - N\beta}{\bar{t}}\right)}\left\{1 + \lambda\left[\frac{t - N\beta}{\bar{t}}\right] + \right.$$

$$\left. + \cdots + \frac{1}{(N-1)!}\left[\frac{t - N\beta}{\bar{t}}\right]^{N-1}\right\} \tag{11}$$

care conţine parametrii N, λ şi β. Diferenţiind această relaţie, se obţine distribuţia timpului de staţionare în impuls sau curba „E", care poate fi exprimată în funcţie de timpul adimensional „θ", astfel:

$$E_{(\theta)} = \frac{\lambda^N N^N}{(N-1)!}\left(\theta - N\frac{\beta}{\bar{t}}\right)^{N-1} \text{exp.}\left[-N\lambda\left(\theta - N\frac{\beta}{\bar{t}}\right)\right] \tag{12}$$

Relaţia (12) reprezintă ecuaţia modelului mixt adoptat pentru descrierea curgerii fazei solide.

II. Calcule

În scopul obţinerii parametrilor şi al interpretării acestora, s-au prelucrat datele experimentale pe un calculator, făcîndu-se unele artificii matematice.

S-a notat cu:

$$\gamma = \frac{\lambda^N N^N}{(N-1)!} \tag{13}$$

$$\varepsilon = N\frac{\beta}{\bar{t}} \tag{14}$$

După înlocuirea acestor notații în (12), s-a obținut următoarea ecuație:

$$E_{(\theta)} = \gamma\,(\theta - \varepsilon)^{N-1} \exp.\,[-N\lambda\,(\theta - \varepsilon)] \qquad (15)$$

care, logaritmată, dă:

$$\underbrace{\ln E_{(\theta)}}_{Y} = \underbrace{\ln \gamma}_{A} + \underbrace{(N-1)}_{C}\ \underbrace{\ln(\theta - \varepsilon)}_{X_2} - \underbrace{N\lambda}_{B}\ \underbrace{(\theta - \varepsilon)}_{X_1} \qquad (16)$$

Se obține, deci:

$$Y = A + BX_1 + CX_2 \qquad (17)$$

Sistemul de ecuații pentru calculul coeficienților este:

$$\begin{aligned} NA + B\Sigma X_1 + C\Sigma X_2 &= \Sigma Y \\ A\Sigma X_1 + B\Sigma X_1^2 + C\Sigma X_1X_2 &= \Sigma X_1Y \\ A\Sigma X_2 + B\Sigma X_1X_2 + C\Sigma X_2^2 &= \Sigma X_2Y \end{aligned} \qquad (18)$$

Pentru obținerea soluției sistemului (18), într-un caz concret, a fost necesar ca în cadrul variabilei X_2 să se atribuie lui „ε" valori într-un anumit interval. Întrucît parametrul $\beta < 0$ exprimă faptul că în sistem există scurtcircuitare, ceea ce în cazul utilajului de fluidizare cu contact diferențial nu este posibil, înseamnă că luarea de valori pentru „ε" mai mici decît zero (14) nu este indicată.

În calcule s-a considerat că „ε" variază între $0 \div 0{,}3$ (inclusiv) cu rația de $+0{,}1$.

Valoarea pozitivă arată că răspunsul sistemului este decalat mai în urmă (adică spre valori ale lui θ mai mari) decît se așteaptă pentru un utilaj în care curgerea ar fi cu amestecare perfectă.

III. Interpretarea rezultatelor

Încercările experimentale s-au făcut în paralel pe o rigolă pneumatică auxiliară, cu ajutorul căreia s-a urmărit influența unghiului de înclinație asupra modului de curgere a fazei solide și, în coloana de fluidizare cu contact diferențial — în care s-au montat succesiv trei suprafețe elicoidale cu pasul spirelor diferit ($p_1 = 100$ mm; $p_2 = 70$ mm și $p_3 = 40$ mm) [17]. Tehnica experimentală de determinare a distribuției timpilor de staționare s-a efectuat cu ajutorul trasorilor, prin metoda impuls-răspuns, fiind descrisă în altă lucrare [16—17].

În urma experiențelor realizate pe cele două recipiente, s-a obținut o multitudine de valori și curbe experimentale, din care se prezintă doar o parte, mai semnificativă.

1. *Modelarea curgerii în rigolă (aparatul auxiliar)*

În orice modelare nu se pune alternativa alegerii între un model corect și altul greșit, ci a alegerii celui mai bun model dintre cele accesibile.

Și aici, ca și la celelalte modele aplicate [19] la curgerea materialelor solide pe rigola pneumatică, la diferite pante ale acesteia și la diverse valori ale debitelor de solid și aer, s-a efectuat comparația curbelor deduse din ecuația modelului mixt (15) cu cele experimentale.

S-au prelucrat pe un calculator datele obținute pe rigolă, găsindu-se constantele *A*, *B*, *C*, din ecuația (17), și parametrii *N*, λ și β, care apoi s-au introdus în relația (15); s-a ales curba cu valoarea lui ε care se apropie cît mai bine de experiment.

În figurile 3—5 se prezintă cîteva curbe pentru condiții de lucru variate. Se observă suprapunerea

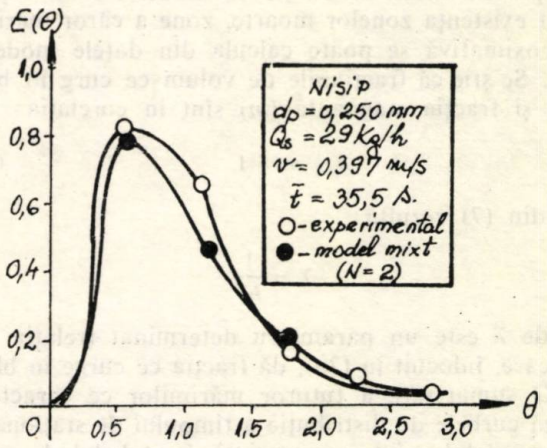


Fig. 3. Compararea curbei „*E*" experimentale cu modelul mixt, în rigolă, pentru nisip ($\alpha = 7{,}8°$).

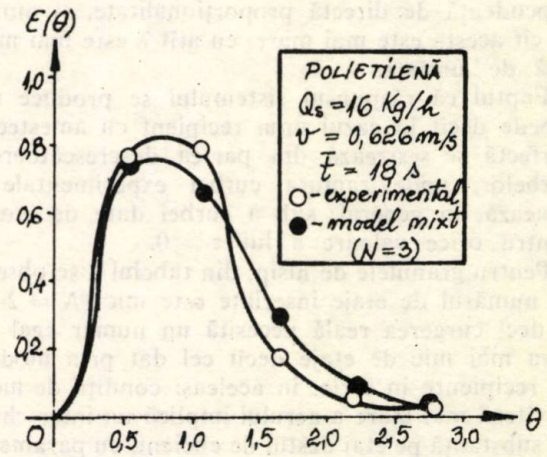


Fig. 4. Compararea curbei „*E*" experimentale cu modelul mixt, în rigolă, pentru polietilenă ($\alpha = 14{,}1°$).

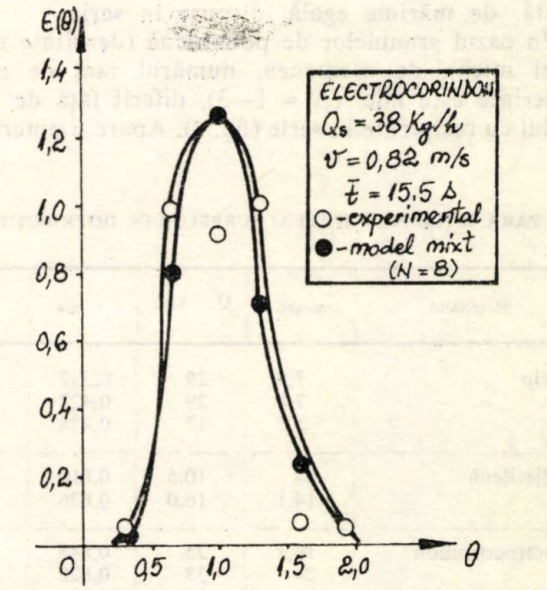


Fig. 5. Compararea curbei „*E*" experimentale cu modelul mixt, în rigolă, pentru electrocorindon ($\alpha = 24°$).

bună a datelor teoretice şi a celor experimentale, ceea ce denotă că în sistemul respectiv există un fenomen de curgere a fazei solide ce prezintă zonele incluse în modelul mixt. Suprapunerea curbelor în partea finală dovedeşte că modelul descrie perfect existenţa zonelor moarte, zone a căror mărime aproximativă se poate calcula din datele modelului. Se ştie că fracţiunile de volum ce curg în bloc (b) şi fracţia stagnantă (m) sînt în corelaţia:

$$b + m = 1 \tag{19}$$

şi din (7) rezultă:

$$\lambda = \frac{1}{b^2} \tag{20}$$

unde λ este un parametru determinat (relaţia 16) şi care, înlocuit în (20), dă fracţia ce curge în bloc.

O sumarizare a tuturor mărimilor ce caracterizează curbele de distribuţie a timpului de staţionare, în modelul mixt, se prezintă în tabelul 1.

Parametrul λ, cu sens de eficienţă a amestecării, este legat de volumul mort al sistemului printr-o dependenţă de directă proporţionalitate, şi anume cu cît acesta este mai mare, cu atît λ este mai mare faţă de unitate.

Faptul că răspunsul sistemului se produce mai repede decît în cazul unui recipient cu amestecare perfectă se sesizează din partea descrescătoare a curbelor, unde ramura curbei experimentale se situează, în general, sub a curbei date de model, pentru orice valoare a lui $\varepsilon > 0$.

Pentru granulele de nisip, din tabelul 1 se observă că numărul de etaje înseriate este mic ($N = 2—3$) şi deci curgerea reală necesită un număr egal sau ceva mai mic de etaje decît cel dat prin modelul cu recipiente în serie, în aceleaşi condiţii de lucru. O viteză mai mare a aerului implică un interschimb de substanţă pe etaj destul de eficient, cu parametrul „β" mare şi cu dispariţia, practic totală, a zonelor moarte (fig. 3). Reactorul real se comportă, deci, ca un sistem de 2—3 reactoare cu amestecare perfectă, de mărime egală, dispuse în serie.

În cazul granulelor de polietilenă (densitate mult mai mică), de asemenea, numărul real de etaje înseriate este mic ($N = 1—3$), diferit faţă de modelul cu recipiente în serie (fig. 4). Apare o puternică stagnare evidenţiată şi de valoarea parametrului λ, cu toate că există un interschimb accentuat între zone (β are valori mari). O creştere a numărului de etaje echivalente curgerii în rigolă poate crea o scădere a fracţiei stagnante, concomitent cu o creştere a înălţimii piscurilor curbelor. Practic, aceasta se realizează printr-o micşorare a unghiului de înclinaţie şi printr-o mărire a debitului de solid, a vitezei aerului sau a timpului mediu de staţionare.

Folosind electrocorindon, modelul mixt indică la fel o creştere a numărului de etaje pentru descrierea curgerii reale, mai ales la unghiuri mici de înclinaţie ale rigolei (fig. 5).

La unghiuri mai mari, modelul mixt coincide cu modelul cu recipiente în serie. Stagnarea predomină, însă, la unghiuri mai mici şi, deci, timpi medii de staţionare mai mari.

Creşterea numărului de etaje înseriate se răsfrînge într-o distribuţie îngustă a timpului de staţionare şi o eficienţă mare în amestecare.

Determinante, desigur, în fenomenele analizate sînt granulaţia, densitatea şi forma particulelor de solid.

2. *Modelarea curgerii în coloane*

Metodica comparării este identică cu cea descrisă în paragraful 1, adică din experienţele efectuate s-au prelucrat datele cu calculatoare numerice, obţinîndu-se constantele A, B, C, precum şi parametri N, λ, β, care s-au înlocuit în relaţia (15), găsindu-se dependenţa funcţională $E_{(\theta)}$ de parametrii respectivi şi variabila θ.

Figurile 6—14 redau curbele, comparative, ale modelului mixt şi cele reale deduse din experimentările pe coloane, în diferite condiţii de lucru.

Principala concluzie a comparaţiei curbelor respective o constituie buna corespondenţă a lor, dovedind că modelul conceput descrie destul de fidel modul de curgere a fazei solide prin coloane pentru unele domenii de variaţie a parametrilor funcţionali.

În tabelul 2 sînt trecute cele mai semnificative mărimi ale modelului mixt desprinse pentru curbele de distribuţie a timpului de staţionare în coloane, precum şi o evaluare a unora dintre aceste mărimi. Se remarcă cu deosebită acurateţe valabilitatea

Tabelul 1

PARAMETRII PRINCIPALI AI CURBELOR DE DISTRIBUŢIE A TIMPULUI DE STAŢIONARE, ÎN MODELUL MIXT, PENTRU RIGOLA PNEUMATICĂ

Materialul	α, grd	Q_s, kg/h	v, m/s	$\bar{t}$, s	ε	β, s/etaj	λ	N	b, %	m, %
Nisip	7,8	29	0,397	35,5	0	0	1,088	2	95,8	4,2
	7,8	29	0,427	24,8	0,2	1,65	1,0	3	100	0
	5,5	17	0,488	33,4	0,1	1,67	1,0	2	100	0
Polietilenă	24	10,5	0,610	8,0	0,3	2,4	1,8	1	74,5	25,5
	14,1	16,0	0,626	18,0	0,1	0,6	1,018	3	99,0	1,0
Electrocorindon	14,1	25	0,848	24,5	0,3	0,73	1,42	10	84,0	16,0
	24	38	0,820	15,5	0,1	0,19	1,08	8	96,3	3,7
	24	19	0,820	14,5	0,1	0,08	1,15	17	93,0	7,0

Tabelul 2

PARAMETRII PRINCIPALI AI CURBELOR DE DISTRIBUȚIE A TIMPULUI DE STAȚIONARE DEDUȘI DIN MODELUL MIXT*

Materialul	p, mm	Q_s, kg/h	v, m/s	$\overline{t}$, min	ε	β, min/etaj	λ	N	N'	d_p, mm	b, %	m, %
Nisip	100	6	1,065	2,0	0,2	0,057	1,715	7	—	0,16	76,4	23,6
	100	17	1,122	2,15	0	0	1,185	9	—	0,16	91,8	8,2
	100	24	1,065	2,1	0,2	0,084	1,14	5	—	0,16	93,6	6,4
	100	24	1,179	1,45	0,1	0,0362	1,146	4	—	0,16	93,4	6,6
	100	29	1,160	1,5	0,1	0,025	1,1017	6	—	0,16	95,3	4,7
	100	29	1,198	1,61	0	0	~1,0	7	—	0,16	100	0
	100	29	1,236	1,65	0,3	0,165	1,314	3	—	0,16	87,2	12,8
	100	38	1,179	1,14	0,2	0,114	1,12	2	—	0,16	94,5	5,5
	100	38	1,217	1,14	0,2	0,057	1,173	4	—	0,16	92,3	7,7
	100	38	1,250	1,48	0,2	0,059	1,133	5	—	0,16	94,0	6,0
	100	38	1,293	1,14	0,2	0,057	1,173	4	—	0,16	92,3	7,7
	100	6	1,141	2,82	0,3	0,282	1,445	3	—	0,315	83,2	16,8
	100	6	1,179	2,64	0	0	1,0	8	—	0,315	100	0
	100	6	1,217	1,84	0,3	0,184	1,29	3	—	0,315	88	12
	100	17	1,217	2,22	0,2	0,074	1,6	6	—	0,315	79	21
	100	17	1,293	1,9	0,3	0,19	1,77	3	—	0,315	75	25
	100	24	1,312	1,5	0	0	1,0	4	—	0,315	100	0
	100	38	1,331	1,94	0,3	0,291	1,23	2	—	0,315	90	10
	100	38	1,370	1,75	0,3	0,262	1,374	2	—	0,315	85,3	14,7
	100	6	1,217	2,36	0,3	0,141	1,435	5	—	0,4	83,5	16,5
	100	6	1,331	1,74	0	0	1,0	8	—	0,4	100	0
	100	6	1,274	1,875	0,2	0,0625	1,062	6	—	0,4	97	3
	70	17	1,426	3,73	0	0	1,0	3	—	0,315	100	0
	70	17	1,464	2,15	0,1	0,1075	1,0	2	—	0,4	100	0
	70	17	1,522	3,15	0	0	1,0	17	—	0,4	100	0
	70	38	1,760	3,29	0,1	0,0274	1,05	12	—	0,4	97,6	2,4
	40	24	1,503	10,0	0	0	1,08	23	—	0,315	96,2	3,8
	70	29	1,426	3,23	0,1	0,036	1,08	9	8	0,315	96,2	3,8
Nisip	100	38	1,250	1,64	0,1	0,041	1,0	4	4	0,315	100	0
	100	38	1,293	1,93	0,1	0,048	1,01	4	6	0,315	99,5	0,5
Polietilenă	100	15	1,921	3,5	0,1	0,058	1,0	6	9	2,5	100	0
	70	12	2,105	7,8	0,2	0,222	1,2	7	13	2,5	91,3	7,7
Nisip	100	24	1,400	1,57	0,3	0,157	1,137	3	9	0,4	93,8	6,2
	100	24	1,464	1,76	0,2	0,0587	1,06	6	12	0,4	97,1	2,9
	100	24	1,541	1,74	0,1	0,0248	1,0	7	13	0,4	100	0
	100	38	1,464	1,905	0	0	1,0	4	8	0,4	100	0
	100	38	1,503	1,61	0,2	0,0644	1,158	5	9	0,4	93	7
	100	38	1,541	1,80	0	0	1,0	7	11	0,4	100	0
	100	38	1,579	1,85	0	0	1,0	7	13	0,4	100	0

* N = numărul de recipiente date prin modelul mixt.
N' = numărul de recipiente date prin modelul cu recipiente în serie.

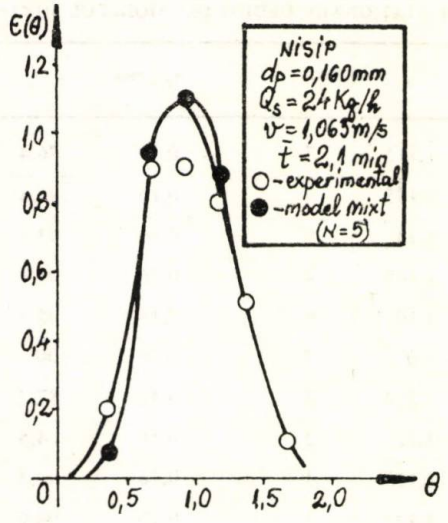


Fig. 6. Compararea curbei „E" experimentale cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

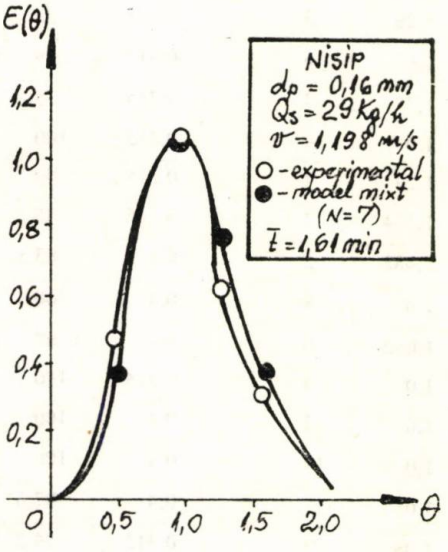


Fig. 7. Compararea curbei „E" experimentale cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

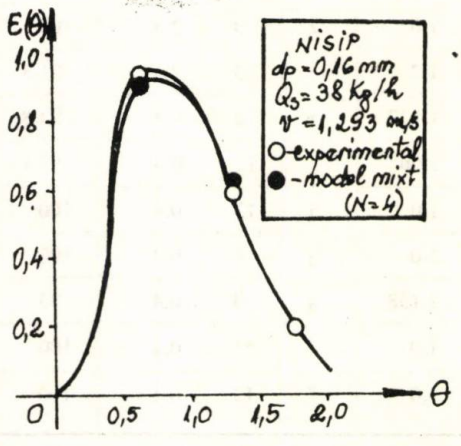


Fig. 8. Compararea curbei „E" experimentale cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

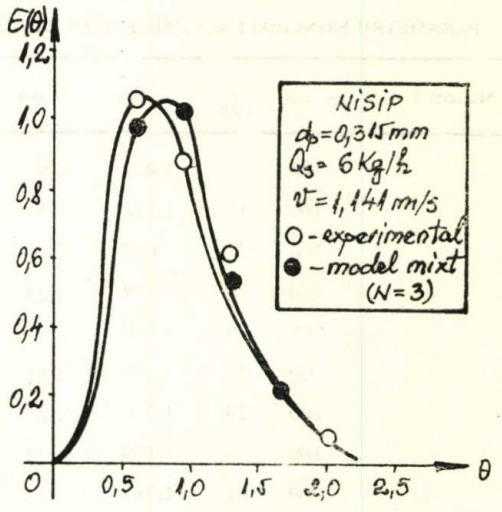


Fig. 9. Compararea curbei „E" experimentale cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

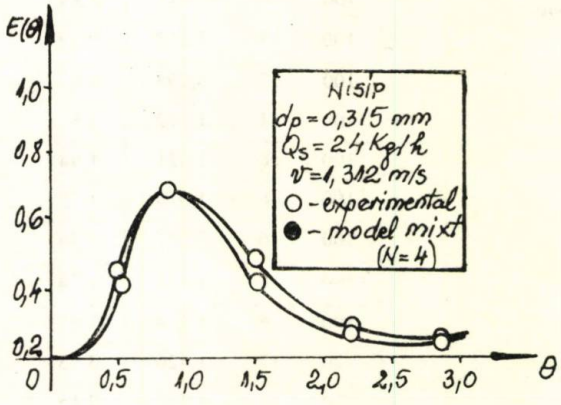


Fig. 10. Compararea curbei „E" experimentală cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

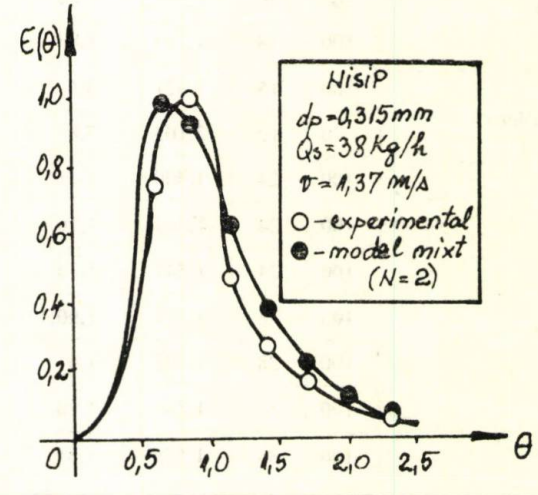


Fig. 11. Compararea curbei „E" experimentală cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

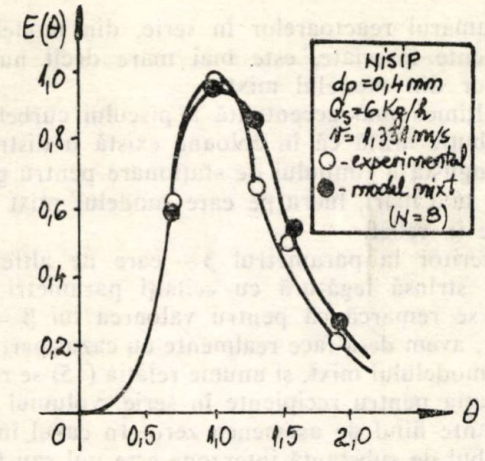


Fig. 12. Compararea curbei „E" experimentală cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

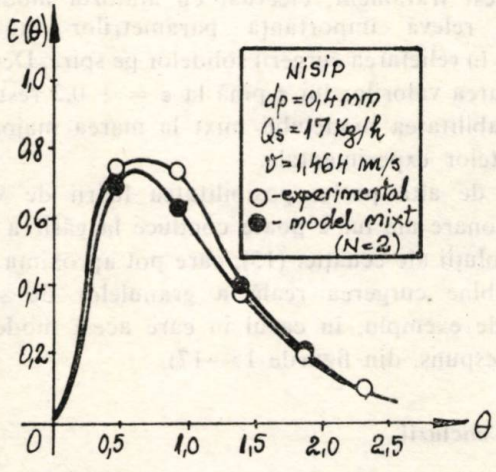


Fig. 13. Compararea curbei „E" experimentală cu modelul mixt, în coloana cu $p_1 = 100$ mm.

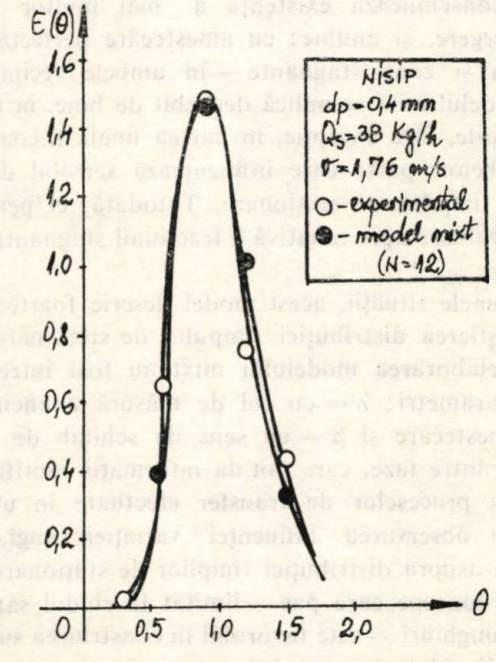


Fig. 14. Compararea curbei „E" experimentală cu modelul mixt, în coloana cu $p_2 = 70$ mm.

modelului în aprecierea „cozii" şi volumului mort, prin suprapunerea, în mai toate cazurile, a celor două curbe. Acest volum mort are valori, în general, mai mari în coloana cu $p_1 = 100$ mm, cu preponderenţă pentru granulaţia mică a materialului. Odată cu scăderea pasului se poate deduce că fracţia de volum stagnantă este mult mai mică sau chiar lipseşte.

Acest fenomen, care apare oarecum paradoxal, se explică prin aceea că la spira cu pas mai mic diferenţa dintre unghiurile extreme ale acesteia este mult mai mică, comparativ cu spira cu pas mai mare [17]. Ca urmare, viteza aerului necesară fluidizării materialului de pe spira cu pas mai mic, pe întreaga bandă de fluidizare, are o valoare situată între două limite mai apropiate. În cazul unei spire la care intervalul unghiurilor este mai mare (pas mai mare al spirei), timpul zonal de staţionare este mult diferenţiat pe direcţia radială a acesteia.

Pe direcţie radială scade unghiul spirei şi creşte lungimea traseului pe care trebuie să îl parcurgă solidul. Asigurarea unei curgeri cu deplasare totală pe lăţimea spirei ar necesita o distribuţie neuniformă a gazului pe direcţie radială, ceea ce nu este posibil. O distribuţie uniformă a agentului de fluidizare asigură o curgere preferenţială a solidului spre marginea interioară, iar spre marginea exterioară pot apărea zone stagnante.

S-ar putea afirma, din determinările efectuate şi din tabelul 2, că zonele stagnante accentuate predomină la debite mici de solid.

Eficienţa amestecării derivă din valoarea minimă a parametrului λ, şi anume la $\lambda = 1$ există o amestecare intensă pe spire.

Întrucît modelul mixt nu se verifică pentru toate rezultatele experimentale prelucrate, s-a încercat o comparare între modelul mixt, curba reală şi modelul cu recipiente în serie, care, se pare, dă rezultate foarte bune în unele situaţii (fig. 15—17).

Nepotrivirea modelului mixt din figurile 15—17 şi adaptabilitatea mult mai bună a modelului cu recipiente în serie se observă mai ales în zona vîrfurilor curbelor. Această nepotrivire se manifestă mai cu seamă la particule cu diametrul mai mare şi la debite mai mari de solid.

Se poate afirma că modelul cu recipiente în serie descrie mai bine curgerea reală pentru particule cu diametre şi densităţi mai mari. Modelul mixt rezolvă foarte bine „coada" curbelor şi prin aceasta ajută la evaluarea aproximativă a volumului mort din sistem, indiferent de natura materialului şi condiţiile de lucru.

Pe de altă parte, modelul cu recipiente în serie redă mai clar distribuţia timpului de staţionare (mai îngustă sau mai largă) prin apropierea maximului curbelor, existînd doar o uşoară deplasare spre $\theta = 1$ a curbei-model faţă de cea experimentală. Se poate constata, deci, că reactorul real necesită un număr mai mare de reactoare cu amestecare perfectă înseriate pentru a realiza amestecarea dată prin model. Se observă şi din tabelul 2

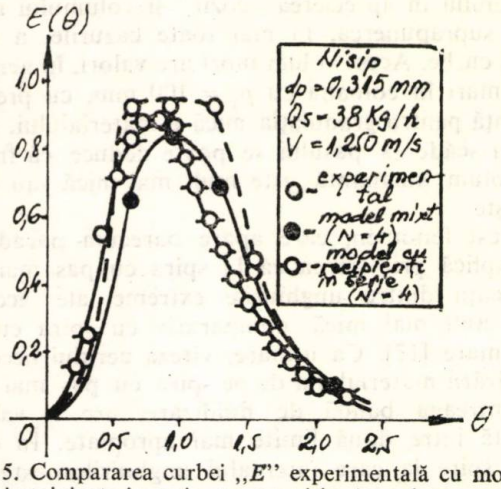


Fig. 15. Compararea curbei „E" experimentală cu modelele mixt şi recipiente în serie, pentru nisip, în coloana cu p_1 = = 100 mm.

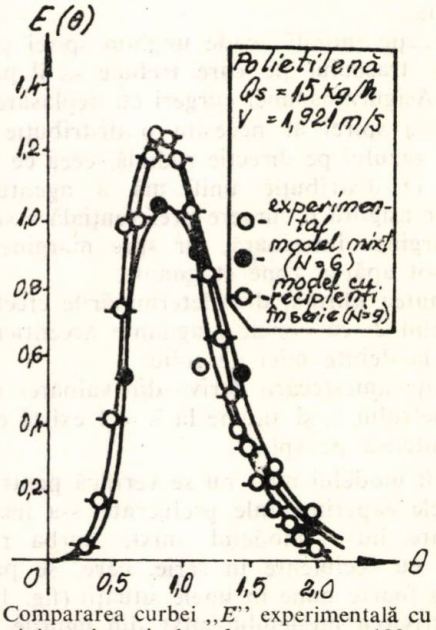


Fig. 16. Compararea curbei „E" experimentală cu modelele mixt şi recipiente în serie, în coloana cu p_1 = 100 mm, pentru polietilenă.

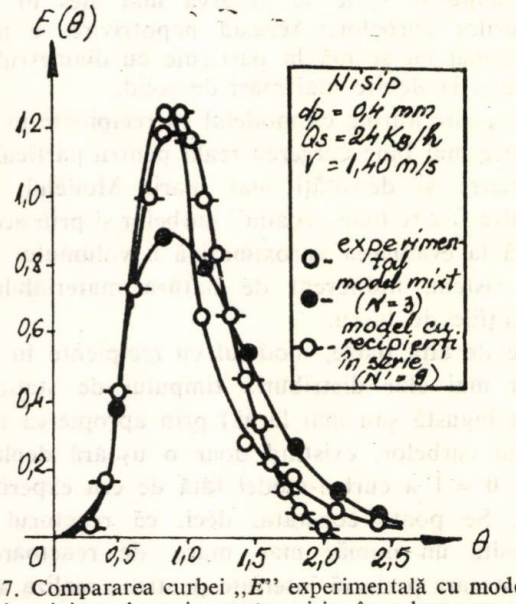


Fig. 17. Compararea curbei „E" experimentală cu modelele mixt şi recipiente în serie, pentru nisip, în coloana cu p_1 = = 100 mm.

că numărul reactoarelor în serie, din modelul cu recipiente înseriate, este mai mare decît numărul etajelor din modelul mixt.

Înălţimea mai accentuată a piscului curbelor de distribuţie arată că în coloane există o distribuţie mai îngustă a timpului de staţionare pentru granulaţiile mai mari, lucru pe care modelul mixt nu îl scoate în relief.

Referitor la parametrul β — care de altfel este într-o strînsă legătură cu ceilalţi parametri (λ şi N) — se remarcă că pentru valoarea lui $\beta = 0$ şi $\lambda = 1$, avem de-a face realmente cu cazul particular — al modelului mixt, şi anume relaţia (15) se reduce la relaţia pentru recipiente în serie, volumul zonei stagnante fiind de asemenea zero. În cazul în care schimbul de substanţă interzone este nul sau foarte mic, dar parametrul λ este mult mărit faţă de valoarea unu, în sistem există zone moarte destul de mari.

Acest tratament, efectuat cu ajutorul modelului mixt, relevă importanţa parametrilor introduşi (β, λ) în reliefarea curgerii solidelor pe spire. Desigur, limitarea valorilor lui ε pînă la $\varepsilon = +0{,}3$ restrînge aplicabilitatea modelului mixt la marea majoritate a datelor experimentale.

Pe de altă parte, posibilitatea luării de valori fracţionare ale lui ε poate conduce la găsirea unor noi soluţii ale ecuaţiei (15), care pot aproxima mult mai bine curgerea reală a granulelor de solide (ca, de exemplu, în cazul în care acest model nu a corespuns, din figurile 15—17).

IV. Concluzii

Abordarea unui model mixt în descrierea curgerii fazei solide în rigola pneumatică şi pe spirele suprafeţelor elicoidale din coloanele cu contact diferenţial consemnează existenţa a mai multor zone de curgere, şi anume: cu amestecare perfectă, tip piston şi zone stagnante — în ambele recipiente.

Modelul mixt se aplică deosebit de bine, în toate condiţiile, fără excepţie, în partea finală („coada") a curbelor, parte care influenţează sensibil distribuţia timpilor de staţionare. Totodată, el permite şi o evaluare aproximativă a fracţiunii stagnante din sistem.

În unele situaţii, acest model descrie foarte bine împrăştierea distribuţiei timpului de staţionare.

În elaborarea modelului mixt au fost introduşi doi parametri: λ — cu rol de măsură a eficienţei de amestecare şi β — cu sens de schimb de substanţă între faze, care pot da informaţii cantitative asupra proceselor de transfer efectuate în utilaj.

Prin observarea influenţei variaţiei unghiului rigolei asupra distribuţiei timpilor de staţionare, se poate concepe care pas — limitat la rîndul său de două unghiuri — este favorabil în construirea suprafeţei elicoidale pentru obţinerea, cu preponderenţă, a unei anumite curgeri a solidelor.

Notaţii

b — fracţia de material în curgere tip piston.
c_i — concentraţia iniţială a trasorului.
c_e — concentraţia de ieşire a trasorului.
m — fracţia de material stagnantă.
N — numărul de etaje.
Q_s — debitul gravimetric de solid.
Q_{sv} — debitul volumetric de solid.
s — variabila Laplace.
$\bar{t}$ — timpul mediu de staţionare.
V — volum.
v — viteza agentului fluidizant.
α — unghi de înclinaţie.
β — parametru al modelului ce caracterizează schimbul de substanţă.
λ — parametru al modelului ce caracterizează eficienţa de amestecare.
θ — timp adimensional.

Bibliografie

1. LEVENSPIEL, O. „Tehnica reacţiilor în igineria chimică". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
2. MIHAIL, R. şi MUNTEAN, O. „Reactoare chimice". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
3. HARTMUT, M. şi KLAUS, W. Chem. Tech., 24, nr. 10, 1972, p. 605.
4. DEEMTER, J. J. Chem. Eng. Sci, 13, 1961, p. 13.
5. BULLOK, R. M., JOHNSON, P. şi WISTON, J. „Radio isotope tracers" Industry and Geophysics, 1967, p. 393.
6. KOEN, J. şi NELL, C. J. Chem. Process., 10, 1966, p. 93.
7. VAN SWAAIJ, W. P. M., CHARPENTIER, J. C. şi VILLERMAUX, J. Chem. Eng. Sci. 24, 1969, p. 1 083.
8. HOOGENDOORN, C. J. şi LIPS, J. Can. J. Chem. Eng. 43, 1965, p. 125.
9. ZALOUDIK, P. Collection Czech. Chem. Commun. 39 9, 1974, p. 2 416.
10. WOLF, D. şi RESNICK, W.I.E.C. Fundtls., 2 4, 1963, p. 287.
11. WOLF, D. şi RESNICK, W.I.E.C. Fundtls., 4 1, 1965, p. 77.
12. KRALL, H. D. şi SCHÜGERL, K. Verfahrenstechnik, 2, nr. 2, 1968, p. 74.
13. LETAN, R. şi KEHAT, E., A.I.Ch.J., 1, 1969, p. 4.
14. RAGHURAMAN, J. şi WARMA, Y.G.B. Chem. Eng. Sci., 28, nr. 2, 1973, p. 585.
15. RAGHURAMAN, J. şi WARMA, Y.G.B. Chem. Eng. Sci., 28, nr. 1, 1973, p. 305.
16. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. Chim., (Bucureşti), 37, nr. 4, 1986, p. 324.
17. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. Chim., (Bucureşti), 36, nr. 8, 1985, p. 739.
18. IORDACHE, O. şi SMIGHELSCHI, O. „Ecuaţiile fenomenelor de transfer" de masă şi căldură". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
19. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. Chim., (Bucureşti), 37, nr. 6, 1986, p. 317.
20. TODEA, I. şi TUDOSE, R. Z. Rev. Chim., (Bucureşti), 33, nr. 4, 1982 p. 347.

Intrat în redacţie: 9.VI.1989

brevete

PROCEDEU DE PURIFICARE A SILIMARINEI

Brevet RO nr. 93783

Invenţia se referă la un procedeu de purificare a silimarinei, substanţă utilizată în medicină pentru a asigura funcţia normală a membranei celulare la nivelul structurilor hepatice.

Conform procedeului descris, 60 părţi fructe degresate din speciile Silybum, se extrag prin încălzire la reflux cu 180 părţi în greutate acetonă, după procedee cunoscute, se concentrează soluţia extractivă la un volum de 15—20 ori mai mic, după care se tratează cu 10 părţi în volum soluţie apoasă de NaCl 5%, se filtrează şi se separă în mod cunoscut.

Procedeul conform invenţiei, prezintă avantajul obţinerii unui produs cu înaltă puritate şi a unui randament mărit.

Cerere de brevet nr. 123918 Int.Cl.[4]: A61K35/78
Data înregistrării: 28.06.86 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 01.02.89 Medicamente „Biofarm",
Bucureşti

PRODUS MEDICAMENTOS ANTIPSORIAZIC

Brevet RO nr. 96595

Invenţia se referă la un produs medicamentos antipsoriazic, soluţie de uz extern.

În scopul realizării unei acţiuni antiinflamatoare, analgetică, bacteriostatică şi cicatrizantă, produsul este constituit din 6 părţi indometacin, 3 părţi acid salicilic, 5 părţi extract fluid din muguri de plop şi sunătoare, 70 părţi dimetilsulfoxid şi apă distilată pînă la 100 părţi, părţile fiind exprimate în greutate.

Produsul medicamentos antipsoriazic, conform invenţiei prezintă avantajul că este un produs eficace, fără reacţii secundare sau fenomene iritative, care nu conţine corticosteroizi fluoruraţi.

Cerere de brevet nr. 124927 Solicitant: Institutul de Cer-
Data înregistrării: 06.10.86 cetări Chimico-Farmaceutice,
Data publicării: 10.11.88 Cluj-Napoca
Int.Cl.[4]: A61K9/08 Titular: Întreprinderea de
A61K35/78 Medicamente „Terapia",
Cluj-Napoca

DAN RUSU

Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente utilizînd metode din domeniul inteligenței artificiale

II. Sinteza sistemelor de coloane de distilare folosind metode de căutare euristică — utilizarea de reguli euristice

C.Z.: 66.048.37

Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente reprezintă o problemă combinatorie de dimensiuni mari, pentru a cărei rezolvare se pot utiliza metode de căutare din domeniul inteligenței artificiale. Se descriu metode de căutare euristică utilizînd reguli euristice și sînt discutați algoritmii de calcul folosiți și rezultatele obținute.

The synthesis of distillation column systems for the separation of multicomponent mixtures is a combinatorial problem of large dimensions ; it may be solved by searching methods of artificial intelligence. Heuristic searching methods based on heuristic rules are described and the applied calculation algorithms as well as the obtained results are presented.

Проблема синтеза систем перегонных колонн для разделения многокомпонентных смесей является комбинаторной проблемой больших размеров, для решения которой могут быть использованы методы поиска из области искусственной интеллигентности. Описываются методы эвристического поиска с использованием эвристических правил и обсуждаются алгоритмы расчета, которые были применены, а также полученные результаты.

În partea I a lucrării [1] au fost prezentate metode de căutare neinformată, aplicate la sinteza sistemelor de coloane de distilare; acestea expandează nodurile de pe arborele de căutare a soluției, într-o ordine, care nu este afectată de poziția nodului final.

În vederea reducerii căutării pe graful care reprezintă spațiul stărilor unei probleme combinatorii mari, este posibilă utilizarea unor informații speciale asupra domeniului problemei modelate de graf. Acest tip de informație poartă denumirea de *informație euristică*, iar procedeele de căutare corespunzătoare se denumesc *metode de căutare euristică*.

În partea a II-a a lucrării se prezintă metode de căutare euristică, în care informația euristică este dată sub forma unor *reguli euristice*, iar în partea a III-a a lucrării, informația euristică este inclusă în *funcții de evaluare*, ambele tipuri de metode euristice fiind aplicate la sinteza sistemelor de coloane de distilare.

Prin termenul de *euristică*, se definește acea cunoaștere de natură informală, avînd caracterul de raționament bazat pe experiență, pe specializare, pe generalizare și pe analogie, cu ajutorul căreia se efectuează o interpretare, se ia o decizie sau se acționează în vederea atingerii unui obiectiv [2—3].

Pentru procesele de separare, în general, și pentru procesul de distilare, ca un caz particular, informația euristică este dată de 19 reguli euristice, descrise în literatura de specialitate și prezentate în mod sintetic [4].

Regulile euristice constituie o bază simplă pentru exploatarea ușoară și rapidă a tuturor secvențelor de distilare. Inconvenientele constau în faptul că, sau se ia în considerare o regulă euristică predominantă care poate duce la erori de calcul serioase, sau se ia în considerare un set de reguli euristice în conflict, care se ponderează una față de alta într-un mod subiectiv.

Ca urmare, în vederea înlăturării inconvenientelor arătate, tendințele actuale în domeniul utilizării regulilor euristice la sinteza sistemelor de coloane de distilare iau în considerare doar regulile euristice de aplicabilitate foarte mare, utilizarea lor fiind inclusă într-o strategie evolutivă sau algoritmică. Concomitent, au fost făcute cercetări asupra domeniilor de valabilitate a celor mai importante reguli euristice, și stabilirea unei priorități de aplicare a acestora, prioritate stabilită fie din rezultate de calcul numeric utilizînd un program de simulare [5], fie constituind, ea însăși, o regulă euristică [6].

Nota I a apărut în Rev. Chim. (București) **40**, nr. 12, 1989, p. 977.

Dr. ing. DAN RUSU, Centrul de Calcul al Ministerului Chimiei și Petrochimiei — București.

De asemenea se remarcă, încercarea autorilor Nath şi Motard [7] de a evalua, cantitativ, contribuţia fiecărei reguli euristice utilizate, în cadrul unui coeficient unic de dificultate a separării, la gradul de dificultate a separării luate în considerare şi sinteza pe această bază a unei structuri iniţiale, structură, care, apoi, se caută a se îmbunătăţi, utilizînd reguli evolutive. Deşi, în principiu, utilizarea în acest mod [7] a coeficienţilor de dificultate a separării este utilă, totuşi nu este eficientă din punctul de vedere al efortului de calcul şi a rezultatelor obţinute.

Ca urmare, cercetările efectuate, care fac obiectul acestei părţi a lucrării, au fost axate pe găsirea unor metode îmbunătăţite aplicînd strategii de căutare din domeniul inteligenţei artificiale şi utilizînd reguli euristice în vederea sintezei sistemelor de coloane de distilare [8].

1. Alegerea regulilor euristice

La alegerea regulilor euristice, s-a avut în vedere principiul: „utilizarea unui număr restrîns de reguli euristice, mai reprezentative şi cu aplicabilitate mai mare, care caracterizează în mod satisfăcător structura unui sistem de coloane de distilare", principiu desprins din literatura de specialitate aşa cum s-a menţionat. Regulile euristice selecţionate trebuie să permită, în plus, şi o caracterizare cantitativă a lor.

Întrucît regulile euristice utilizate reprezintă piese de cunoaştere, care, adeseori, sînt în conflict, în vederea stabilirii unei ordini prioritare a acestora, se utilizează principiul: „strategiile de rezolvare a conflictelor apreciază, ca prioritare, piesele de cunoaştere mai recente, cu număr mai mare de utilizări şi cu cel mai mic număr de neutilizări în ultima perioadă" [3].

Ca urmare, au fost selecţionate cinci reguli euristice, existente în literatura de specialitate, după cum urmează:

A. *Distilarea nu este fezabilă cînd volatilitatea relativă a componentelor cheie* (α_{LK-HK}) *este mai mică decît o valoare minimă* (α_{min}).

Această regulă euristică a fost aleasă pentru a elimina separările foarte dificile care se efectuează prin alte metode de separare decît distilarea. În lucrare, α_{min} este ales la o valoare de 1,1.

B. Separările dificile (separări cu volatilităţi relative mici şi fracţii de recuperare înalte ale componentelor cheie în produse) se execută în absenţa componentelor ne-cheie (se lasă ultimele în secvenţă)

Această regulă euristică arată că ar fi de dorit să se evite secvenţe de coloane de distilare, în care apar debite de fază mari (necesitînd diametre mari ale coloanelor), diferenţe mari de temperatură între refierbător şi condensator, precum şi un număr mare de talere.

Expresia cantitativă a acestei reguli euristice o constituie numărul minim de talere teoretice, denumit în lucrare „coeficient de dificultate a separării la nivelul 1":

$$CDS_1 = \frac{\log\left(\frac{sp_{LK}}{1-sp_{LK}} \cdot \frac{sp_{HK}}{1-sp_{HK}}\right)}{\log \alpha_{LK-HK}} \quad (1)$$

unde:

sp reprezintă fracţia de recuperare;
α — volatilitatea relativă;

Pentru ca o separare să fie considerată „dificilă", valoarea pentru CDS_1 a fost aleasă cel puţin egală cu 60.

C. *Se îndepărtează mai întîi componentul predominant din alimentare*

Această regulă euristică arată că se preferă vehicularea unor debite moderate prin sistem, avantajoase atît din punct de vedere al mărimii coloanelor de distilare, cît şi al consumului energetic.

Expresia cantitativă a celei de a treia reguli euristice utilizate o constituie fracţia molară a componentelor în alimentare, denumită în lucrare „coeficient de dificultate a separării la nivelul 2":

$$CDS_{II} = x_{F,I} \quad (2)$$

Pentru ca un component să fie considerat predominant în alimentare, valoarea pentru CDS_{II} a fost aleasă cel puţin egală cu 0,5.

D. *Se favorizează secvenţele care produc o împărţire mai apropiată de cea echimolară a alimentării între vîrf şi bază (scindare 50 :50 sau coloane bilanţate)*

Regula euristică menţionată este favorizată în cazul în care debitele produselor de vîrf şi de bază pot deveni aproximativ egale, fapt justificat prin consumuri energetice minime.

Expresia cantitativă a celei de-a patra reguli euristice utilizate, denumită în lucrare „coeficient de dificultate a separării la nivelul 3", este dată de relaţia:

$$CDS_{III} = \left(1 + \left|\frac{V-L}{V+L}\right|\right) \quad (3)$$

unde:

V reprezintă debitul de distilat;
L — debitul de produs de bază.

Pentru ca o coloană să fie considerată bilanţată, valoarea pentru CDS_{III} a fost aleasă cel mult egală cu 1,2.

E. *Se îndepărtează componentele, unul-cîte-unul, ca produse de vîrf (regula secvenţei directe)*

Această regulă euristică arată că este avantajos să existe cît mai puţine componente în produsul de vîrf, întrucît, în felul acesta, există un debit de vapori scăzut în coloană, debit de vapori direct proporţional cu sarcinile condensatorului şi a refierbătorului.

Această regulă euristică nu necesită şi o definire cantitativă, fiind ultima utilizată, în cazul în care nu se aplică celelalte reguli euristice.

Cele cinci reguli euristice sînt utilizate în ordinea prezentată, regula euristică numărul 1 avînd prioritatea cea mai mare, iar cea cu numărul 5 avînd prioritatea cea mai scăzută.

2. Reprezentarea cunoaşterii

Considerată drept o categorie filozofică fundamentală, *cunoaşterea* poate fi definită ca o reflectare activă în conştiinţă a lumii reale, a esenţialului şi generalului din fenomene, a legăturilor obiective ale realităţii, bazată pe capacitatea de descompunere şi analiză a proprietăţilor, de sinteză a unor obiecte abstracte inexistente pornind de la proprietăţi specificate, deci de lărgire a orizontului obiectelor posibile [3].

De mare importanţă în realizarea oricărui sistem de inteligenţă artificială, *reprezentarea cunoaşterii* aduce o contribuţie determinantă atît la realizarea obiectivelor acestor sisteme, cît şi la obţinerea unor performanţe mai bune în ceea ce priveşte resursele de spaţiu şi de timp consumate de întregul sistem.

Reprezentarea cunoaşterii cu ajutorul *regulilor de producţie* are utilizări largi în inteligenţa artificială, unde se întîlneşte ca *sisteme de producţie*.

O regulă de producţie are structura următoare:

< partea-de-condiţie > → < partea-de-acţiune >

cu interpretarea:

DACĂ < partea de condiţie > este îndeplinită, ATUNCI se poate executa < partea de acţiune >.

Ca urmare, regulile euristice, alese pentru a fi aplicate, se reformulează sub forma regulilor de producţie, în ordinea priorităţii stabilite, după cum urmează:

Regula 1

DACA volatilitatea relativă a componentelor cheie este mai mică decît 1,1;
ATUNCI secvenţa de coloane de distilare nu este fezabilă

Regula 2

DACĂ coeficientul de dificultate a separării la nivelul 1 este cel puţin egal cu 60;
ATUNCI separarea este dificilă;
ŞI se lasă ultima în secvenţă.

Regula 3

DACA coeficientul de dificultate a separării la nivelul 2 este cel puţin egal cu 0,5;
ATUNCI componentul este predominant în alimentare;
Şi se îndepărtează mai întîi acest component.

Regula 4

DACA coeficientul de dificultate a separării la nivelul 3 este cel mult egal cu 1,2;
ATUNCI coloana este bilanţată;
Şi se efectuează mai întîi separarea respectivă.

Regula 5

DACĂ regulile euristice de mai sus nu se aplică;
ATUNCI se îndepărtează componentele, unulcîte-unul, ca produse de vîrf (secvenţa directă).

3. Sistemul rezolutiv

Totalitatea componentelor unui sistem de inteligenţă artificială, care are ca obiectiv rezolvarea de probleme, este cunoscută sub denumirea de *sistem rezolutiv*.

Constituirea lanţurilor sau a reţelelor inferenţiale între premizele unei probleme şi concluzie poartă numele de *raţionament*.

Pentru a stăpîni desfăşurarea corectă a unui raţionament, procesul de rezolvare este controlat pe baza unei *strategii*, care asigură succesiunea corectă a inferenţelor (operaţii logice de derivare a concluziei, pornind de la premize).

Una dintre cele mai cunoscute strategii pentru controlul raţionamentelor o constituie *strategia de control „înainte"*. Această strategie porneşte de la starea iniţială de fapte descrisă prin enunţul problemei şi prin aplicarea unor reguli sau operatori, generează succesiv candidaţi la soluţie, pînă ce se obţine un răspuns corespunzător obiectivului problemei. Structura generală a acestei strategii de control este arătată în figura 1.

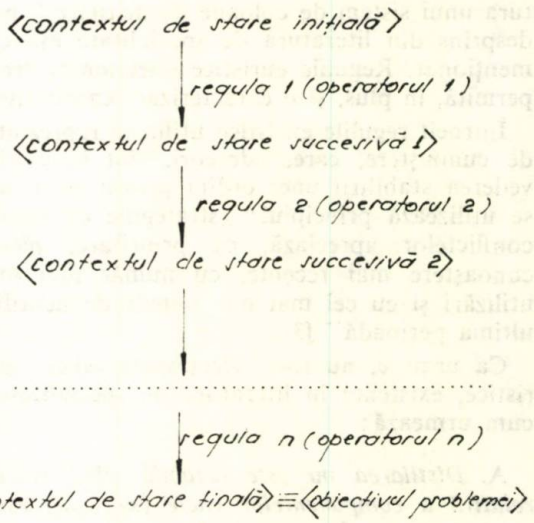


Fig. 1. Structura generală a strategiei de control „înainte".

În cadrul algoritmului de căutare euristică care utilizează reguli euristice, elaborat în lucrare, este utilizată strategia de control „înainte", cu structura generală din figura 1. La fiecare nivel (pas) se aplică cîte o regulă euristică din cele cinci reguli alese şi reformulate ca reguli de producţie, în ordinea priorităţilor arătate. Rezultă îmbunătăţiri succesive ale calităţii informaţiei conţinute într-un vector de lucru (denumit *KEURV*), care reprezintă, în final, ordinea separărilor în secvenţa de coloane de distilare.

Conform ordinei astfel stabilite, se aplică operatorul de lucru *GAMAO* (descris în partea I a lucrării [1] în vederea proiectării şi evaluării schemei de coloane de distilare.

4. Căutarea euristică cu învăţare automată (cu autoperfecţionare)

Învăţarea este o caracteristică a sistemelor de inteligenţă artificială de a se perfecţiona în ceea ce priveşte extinderea, adîncimea şi rafinarea structurală a cunoaşterii, eliminarea unor faze lipsite de finalitate din procesele de rezolvare, creşterea performanţelor în obţinerea de rezultate, ca urmare a interpretării în vederea atingerii unor astfel de obiective, a cunoaşterii noi introduse în sistem, sau a rezultatelor obţinute la rezolvarea problemelor [3].

Sistemele inteligente cu autoperfecţionare cuprind, ca metodă, învăţarea din experienţă.

Metoda de învăţare din experienţă porneşte de la piese de cunoaştere relativ simple, sau de la date, generîndu-se proprietăţi sau piese de cunoaştere noi. Se poate aplica o regulă metaeuristică (adică euristică despre euristică), care să permită învăţarea din propria experienţă, prin introducerea unor condiţii suplimentare sau restricţii asupra utilizării regulilor euristice.

Metoda căutării euristice cu autoperfecţionare, dezvoltată în lucrare, parcurge următoarele etape principale:

A. Se procedează la o primă explorare a aplicabilităţii regulilor euristice, numărul 1—4 în ordinea prestabilită (ca la metoda fără autoperfecţionare);

B. Se reformulează regulile euristice 2, 3 şi 4 astfel:

a. Regula euristică nr. 2: se efectuează separările în ordine crescătoare a dificultăţii separării (dată de CDS_I).

b. Regula euristică nr. 3: se îndepărtează componentele în ordinea fracţiei molare descrescătoare din alimentare (dată de CDS_{II}).

c. Regula euristică nr. 4: se îndepărtează componentele în ordinea crescătoare a factorilor de bilanţare a coloanelor (dată de CDS_{III}).

C. Se alcătuiesc liste ordonate crescător pentru regulile euristice 2 şi 4 şi descrescător pentru regula euristică 3, care cuprind valorile numerice asociate separărilor;

D. Se aplică următoarea metaregulă: „dacă prioritatea aceleiaşi separări este dată de două din cele trei liste ordonate pe aceeaşi poziţie, atunci separatorul este pe poziţia respectivă în secvenţa optimă; în caz contrar, se păstrează aceeaşi ordine de prioritate ca aceea stabilită iniţial".

E. Se aplică regula euristică 5 (secvenţa directă) pentru ultima separare din secvenţă (separare de două componente);

F. Se aplică operatorul de lucru *GAMAO* [1] în vederea proiectării şi evaluării schemei de coloane de distilare, utilizînd ordinea separărilor cuprinse

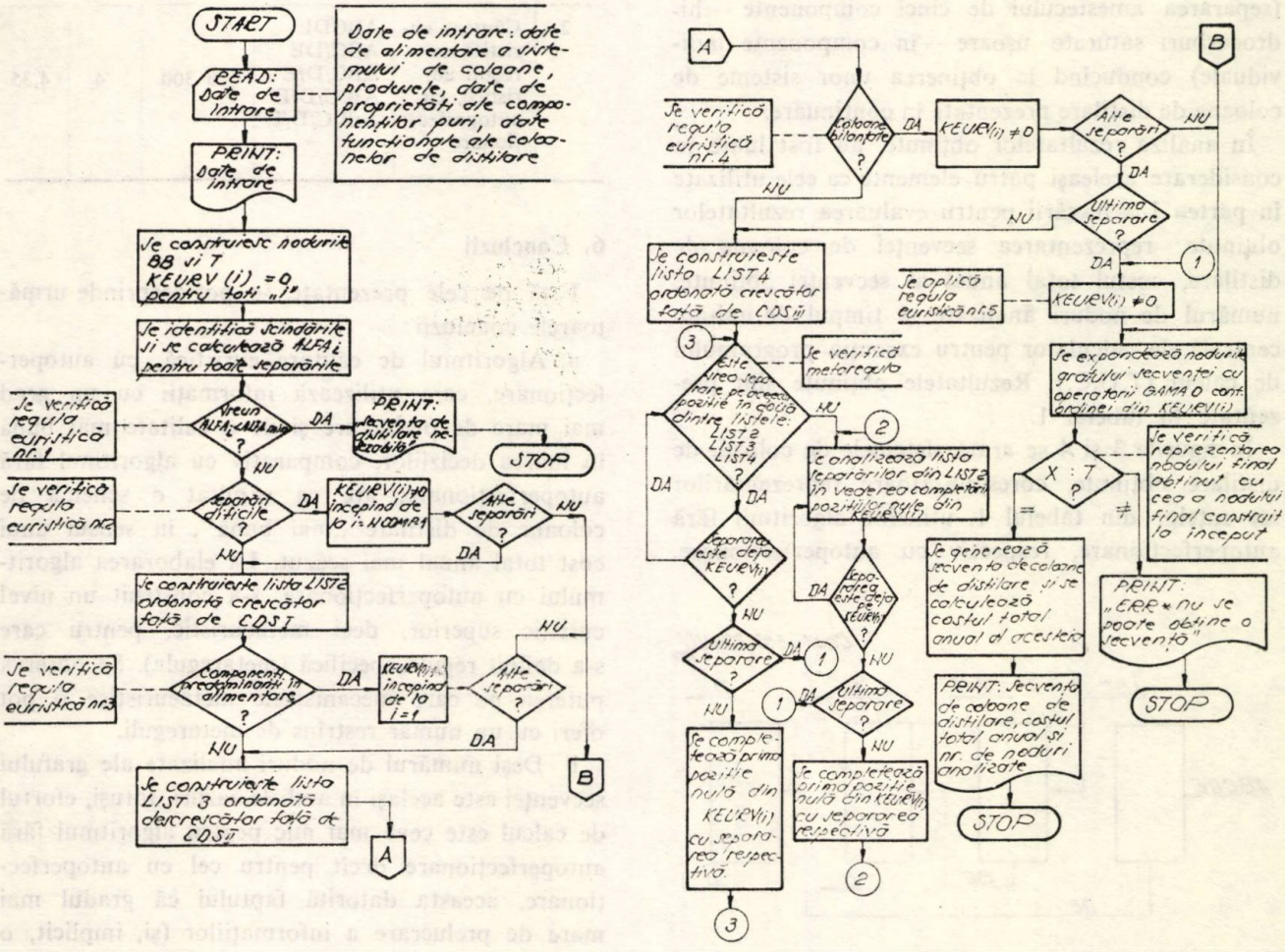


Fig. 2. Schema logică a algoritmului de căutare euristică, cu autoperfecţionare, utilizînd reguli euristice pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare.

în vectorul de lucru *KEURV*, ordine determinată în etapele 1—5 prezentate.

Se observă utilizarea informațiilor obținute în etapa 1 (cînd se calculează CDS_I, CDS_{II} și CDS_{III} pentru toate separările) în vederea obținerii unor noi piese de cunoaștere (cele trei liste ordonate), la care se aplică metaregula (generatoare de condiții suplimentare asupra utilizării regulilor euristice), fapte ce permit învățarea din experiență, caracteristic sistemelor cu autoperfecționare. În plus, calitatea informațiilor utilizate se îmbunătățește, comparativ cu metoda fără autoperfecționare, ceea ce are ca urmare o schemă mai eficientă de coloane de distilare.

Schema logică a algoritmului de căutare euristică, cu autoperfecționare, utilizînd reguli euristice pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare este arătată în figura 2.

5. Rezultate ale calculului

Pe baza celor două metode de căutare euristică, utilizînd regulile euristice descrise (fără autoperfecționare și cu autoperfecționare) și a algoritmilor de calcul corespunzători, au fost realizate programele de calcul în limbajul de programare FORTRAN și rulate cu exemplul de control prezentat în [1] (separarea amestecului de cinci componente — hidrocarburi saturate ușoare — în componente individuale) conducînd la obținerea unor sisteme de coloane de distilare prezentate în continuare.

În analiza rezultatelor obținute, au fost luate în considerare aceleași patru elemente ca cele utilizate în partea I a lucrării pentru evaluarea rezultatelor obținute: reprezentarea secvenței de coloane de distilare, costul total anual al secvenței obținute, numărul de noduri analizate și timpul de unitate centrală de calculator pentru execuția programului de calcul (T.U.C.). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

În figurile 3 și 4 se arată sistemele de coloane de distilare obținute, corespunzătoare reprezentărilor secvențelor din tabelul 1, utilizînd algoritmii fără autoperfecționare, respectiv cu autoperfecționare.

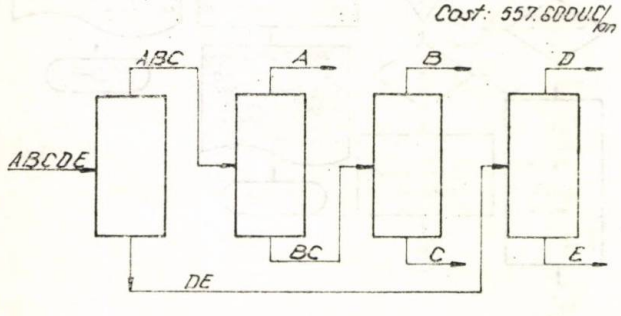


Fig. 3. Sistemul de coloane de distilare obținut, utilizînd algoritmul de căutare euristică cu reguli euristice, fără autoperfecționare.

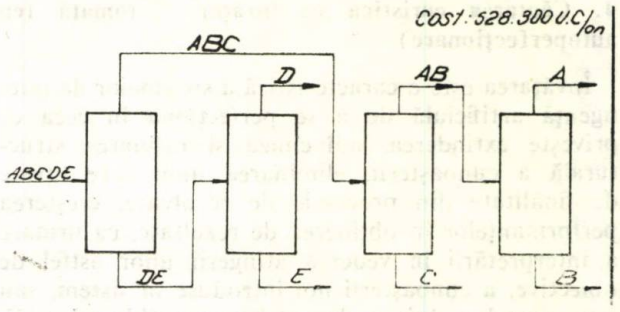


Fig. 4. Sistemul de coloane de distilare obținut, utilizînd algoritmul de căutare euristică cu reguli euristice, cu autoperfecționare.

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE, UTILIZÎND ALGORITMII DE CĂUTARE EURISTICĂ CU REGULI EURISTICE, LA RULAREA EXEMPLULUI DE CONTROL

Nr. crt.	Denumirea algoritmului	Reprezentarea secvenței de distilare	Costul total anual al secvenței, U.C./an	Nr. noduri analizate	T.U.C., s
1	Căutare euristică cu reguli euristice, fără autoperfecționare	ABCDE ABC/DE A/BC/DE A/B/C/DE A/B/C/D/E	557 600	4	3,75
2	Căutare euristică cu reguli euristice, cu autoperfecționare	ABCDE ABC/DE ABC/D/E AB/C/D/E A/B/C/D/E	528 300	4	4,35

6. Concluzii

Față de cele prezentate se pot desprinde următoarele concluzii:

a. Algoritmul de căutare euristică, cu autoperfecționare, care utilizează informații cu un grad mai mare de prelucrare și de o calitate mai bună în luarea deciziilor, comparativ cu algoritmul fără autoperfecționare, are ca rezultat o schemă de coloane de distilare „mai bună", în sensul unui cost total anual mai scăzut. La elaborarea algoritmului cu autoperfecționare, s-a construit un nivel euristic superior, deci metaeuristic, pentru care s-a definit regula specifică (metaregula). Se observă puterea pe care mecanismele metaeuristice o pot oferi cu un număr restrîns de metareguli.

b. Deși numărul de noduri analizate ale grafului secvenței este același în ambele cazuri, totuși, efortul de calcul este ceva mai mic pentru algoritmul fără autoperfecționare decît pentru cel cu autoperfecționare, aceasta datorită faptului că gradul mai mare de prelucrare a informațiilor (și, implicit, o calitate mai bună a acestora), în cel de-al doilea caz, necesită un efort de calcul ceva mai mare.

c. Se consideră ca o cale viitoare de cercetare, utilizarea unei baze de cunoştinţe extinse, cuprinzînd mai multe reguli euristice şi fapte ale domeniului, la nivel de expert, mecanisme inferenţiale şi de autoperfecţionare mai complexe şi mai eficiente, aplicate asupra bazei de cunoştinţe, conducînd la elaborarea unor *Sisteme expert* pe bază de cunoaştere, în domeniul sintezei sistemelor de coloane de distilare.

Notaţii

BB — nodul iniţial din graful de sevenţă
CDS — coeficientul de dificultate a separării
KEURV — vector, care cuprinde ordinea separărilor
L — debit produs de bază, kmol/h
NCOMP — număr de componenţi
sp — fracţie sau grad de recuperare
T — nod final
V — debit de distilat, kmol/h
X — nod curent
x — fracţie molară în fază lichidă

Simboluri greceşti

α — volatilitate relativă

Indici

F — alimentare
HK — component cheie greu
i — component
LK — component cheie uşor
min — valoare minimă

Bibliografie

1. RUSU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr. 12, 1989, p. 977
2. LENAT, D. B., Artificial Intelligence, 19, 1982, p. 2.
3. GEORGESCU, I., „Elemente de inteligenţă artificială", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1985.
4. NISHIDA, N., STEPHANOPOULOS, G., şi WESTERBERG, A. W., A.I.Ch.E.J., 27, nr. 3, 1981, p. 321.
5. FRESHWATER, D. C. şi HENRY, B. D., Chem. Eng. (London), 201, 1975, p. 533.
6. SEADER, J. D. şi WESTERBERG, A. W., A.I.Ch.E.J., 23, nr. 6, 1977, p. 951.
7. NATH, R. şi MOTARD, R. L., A.I.Ch.E.J., 27, nr. 4, 1981, p. 578.
8. RUSU, D. Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Bucureşti, 1988.

Intrat în redacţie: 19.VII.1989

brevete

PROCEDEU DE INDEPĂRTARE SIMULTANĂ A CIANURILOR ŞI A FORMALDEHIDEI DIN DIVERŞI EFLUENŢI

Brevet RO nr. 96010

Conform procedeului descris, efluentul cu conţinut de pînă la 30 g/l formaldehidă, este supus mai întîi la o corectare a *p*H, la valori cuprinse între 8 şi 9, cu o soluţie de 50% NaOH, după care, sub agitare lentă, se contactează cu efluenţi cu conţinut de ioni CN^-, eventual se corectează *p*H la valoarea 12—13, şi amestecul se menţine, timp de 1 h, la 70°C, raportul între efluenţii amestecaţi fiind astfel ales încît să rezulte un raport molar CN^- şi CH_2O de 1:1, 5—1:2; în continuare se trece la treapta de epurare biologică, care se desfăşoară uzual şi fără aport extern de nutrienţi.

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— căldură degajată la neutralizarea sursei acide de apă poate fi suficientă, sau scade necesarul de agent termic, pentru menţinerea sistemului, timp de 1 h la 70°C;

— condensarea CN^- şi CH_2O are loc la raportul molar care rezultă din amestecarea surselor poluate;

— permite desfăşurarea cu bune rezultate a treptei biologice de epurare chiar în cazul în care CN^- şi CH_2O nu au fost complet transformaţi în procesul de condensare.

Cerere de brevet nr. 125546
Data înregistrării: 26.11.86
Data publicării: 10.11.88
Int. Cl.[4]: CO2F1/58
CO2F1/54

Solicitant: Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale, Bucureşti
Titular: Intreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

PROCEDEU DE OBŢINERE A CALICREINEI

Brevet RO nr. 96946

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a calicreinei, prin tratarea pancreasului de porc cu soluţie de fenol, acidulare cu acid acetic glacial, izolarea şi purificarea principiului activ.

Conform procedeului descris, în vederea înlăturării solvenţilor organici, supernatantul obţinut se dializează în apă timp de 48—72 h, se aduce la *p*H = 9—9,5 şi apoi se tratează cu soluţie rivanol de 5% ce are acelaşi *p*H, într-un raport de 70:0,8, apoi precipitatul obţinut se tratează cu soluţie de acetat de amoniu 4,5%, cu *p*H = 4,5, într-un raport de 2:30, extractul obţinut se purifică prin dializă timp de 24 h, în soluţie de acetat de amoniu 4,5%, la *p*H =4,5, iar calicreina se separă din acest dializat prin procedee cunoscute.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— asigură separarea calicreinei în fazele de purificare, fără pierderi;

— înlătură folosirea solvenţilor organici;

— este simplu şi uşor de aplicat la scară industrială.

Cerere de brevet nr. 126304
Data înregistrării: 30.12.86
Data publicării: 05.05.89
Int. Cl.[4]: A61K37/553;
A61K35/39;
A61K37/48

Titular: Intreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti

VSEVOLOD RADCENCO

Redefinirea exergiei fluxurilor de căldură şi substanţă pe baza principiului generării minime a entropiei

C.Z.: 541.1

Este studiată concepţia potrivit căreia sistemele termodinamice dezvoltă o putere maximă în condiţiile unor interacţiuni ale agentului termic cu sursele de căldură de temperaturi T şi T_0, la diferenţe finite optimizate de temperatură, care determină o generare minimă de entropie. Pe această bază, este redefinită exergia fluxului de căldură, care reprezintă puterea maximă produsă de ciclul Carnot exoireversibil, pentru care randamentul termic are valoarea $1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}$. *Este reanalizată, de asemenea, exergia fluxului de substanţă, ajungîndu-se la concluzii asemănătoare care prezintă interes teoretic şi practic atit pentru sistemele termoenergetice, cît şi pentru cele biologice.*

The paper deals with the concept stating that the thermodynamic systems develop the maximum power under the interaction of the thermal agent with heat sources of T and T_0 temperatures (at finite optimized temperature differences) determining a minimum generation of entropy. The exergy flux is therefore redefined, representing the maximum power produced by the exoirreversible Carnot cycle whose thermal yield is $1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}$. *The exergy of the substance flux is also reanalysed and similar conclusions of theoretical and practical interest are drawn both for the thermoenergetic and for the biological systems.*

Изучается концепция согласно которой термодинамические системы развивают максимальную мощность в условиях взаимодействия термического агента с источниками тепла, имеющими температуры T и T_0, при оптимизированных конечных разностях температур, которые определяют минимальное генерирование энтропии. На этом основании переопределяется эксергия теплового потока, которая представляет максимальную мощность производимую экзонеобратимым циклом Карно, для которого термический к.п.д. имеет значение $1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}$. *Пересмотрена также эксергия потока вещества, что привело к подобным выводам, представляющим теоретический и практический интерес как для теплоэнергетических так и для биологических систем.*

1. Necesitatea redefinirii noţiunii de exergie

După cum este cunoscut, desfăşurarea reală a proceselor care au loc în maşinile şi instalaţiile termice este însoţită de reducerea capacităţii de transformare a energiei sistemului considerat în lucru mecanic, consecinţă a ireversibilităţii acestor procese. Pentru determinarea pierderilor de lucru mecanic cauzate de ireversibilitate s-a impus introducerea unei noţiuni care să exprime lucrul mecanic maxim care ar putea fi extras dintr-un sistem în condiţiile evoluţiei reversibile interne şi externe a acestuia din starea dată pînă la starea de echilibru cu mediul ambiant, denumită *exergie* [2]. Reconsiderarea noţiunii de energie utilizabilă (disponibilă) [1] sub forma noţiunii de exergie a reprezentat un pas important în elaborarea metodei exergetice de analiză termodinamică a proceselor şi ciclurilor termodinamice ireversibile [4—8]. În acest mod a devenit posibilă aprecierea mai judicioasă a gradului de perfecţiune termodinamică a acestor procese şi cicluri pe baza randamentului exergetic, care ţine seamă de pierderile de exergie cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a sistemului analizat. Această metodă s-a dezvoltat rapid, datorită avantajelor pe care le oferă din punctul de vedere al posibilităţilor de optimizare termodinamică a unor para-

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO – Institutul Politehnic – Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

metri constructivi şi funcţionali [9, 10], de corelare a acestei optimizări cu cea economică, în cadrul analizei termoeconomice [3], de abordare sistemică [11] a cercetărilor pe baza interdependenţei pierderilor datorate ireversibilităţii, precum şi de luare în considerare a influenţei variaţiei parametrilor mediului exterior asupra performanţelor maşinilor şi instalaţiilor termice în care se desfăşoară procese ireversibile.

Se afirmă că introducerea noţiunii de exergie a permis clasificarea mai raţională a energiilor în funcţie de gradul de transformabilitate a acestora în lucru mecanic. Din acest punct de vedere, se remarcă existenţa energiilor ordonate, în caracterizarea cărora nu intervine entropia, şi a celor neordonate, în aprecierea cărora entropia joacă un rol fundamental.

Ţinînd seamă de poziţia importantă deţinută de căldură ca formă microfizică de transmitere a energiei între corpuri datorită diferenţei de temperatură, exergia acesteia a fost definită sub forma:

$$E_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) Q$$

în care:

T reprezintă nivelul de temperatură al căldurii Q;
T_0 — temperatura mediului ambiant.

Întrucît $\eta_C = 1 - \frac{T_0}{T}$ are semnificaţia randamentului unui ciclu Carnot direct delimitat de temperaturile $T > T_0$, se ajunge la concluzia că:

$$E_Q = L_{\max_C} = \eta_C \cdot Q$$

Fracţiunea minimă netransformabilă în lucru mecanic A_Q a căldurii a fost denumită anergia căldurii (Rant, 1962), astfel că:

$$E_Q = Q - T_0 \frac{Q}{T} = Q - T_0 \cdot \Delta S_Q = Q - A_Q$$

unde ΔS_Q precizează creşterea entropiei datorită aportului căldurii Q.

În analiza exergetică un rol important îl are exergia agentului în curgere continuă şi regim permanent (exergia termomecanică sau exergia entalpiei), a cărei expresie este:

$$e = h - h_0 - T_0(s - s_0) = h - T_0 s - (h_0 - T_0 s_0)$$

în care:

h, s reprezintă entalpia şi entropia specifică a agentului în starea dată;
h_0, s_0 — valorile acestor mărimi la echilibru termomecanic cu mediul ambiant.

Notînd prin $a = T_0 s + (h_0 - T_0 s_0)$ anergia entalpiei, rezultă că $e = h - a$, ceea ce înseamnă că entalpia ca formă neordonată de acumulare a energiei are o structură asemănătoare cu cea a căldurii, şi anume:

$$h = e + a; \quad Q = E_Q + A_Q$$

Ideea redefinirii noţiunii de exergie a fost sugerată de faptul că funcţionarea maşinilor şi instalaţiilor termice are loc în condiţiile unor schimburi de fluxuri de căldură şi substanţă, ceea ce presupune intervenţia timpului. Pentru a ilustra această idee, se consideră cazul ciclului Joule compus din două izobare şi două adiabate (fig. 1), care caracterizează funcţionarea instalaţiilor de turbine cu gaze cu ardere izobară. Analiza termodinamică a acestui ciclu se efectuează în condiţii restrictive de temperatură, impuse de rezistenţa termomecanică a materialelor din care sînt executate ajutajele şi paletele turbinei.

Considerînd în calitate de parametru variabil raportul $\beta = p_2/p_1$ de creştere a presiunii în procesul de comprimare şi notînd cu $\tau = T_{\max}/T_0$ raportul temperaturilor extreme ale ciclului se constată că lucrul mecanic specific efectuat de agentul termic care descrie ciclul devine maxim pentru o anumită valoare β_{cpt}. Pentru determinarea raportului optim de creştere a presiunii se precizează expresia lucrului mecanic specific [10]:

$$l = c_p T_0 \left(\tau - \beta^{\frac{k-1}{k}}\right)\left(1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}\right)\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right]$$

în care c_p, k reprezintă căldura specifică izobară, respectiv, exponentul adiabatic al agentului termic.

Se observă că mărimea l are în acelaşi timp şi semnificaţia puterii specifice a ciclului:

$$l = P_s \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = \frac{\text{kW}}{\text{kg/s}}\right]$$

adică a puterii dezvoltate de unitatea de debit de agent care descrie ciclul; sub formă adimensională această putere specifică este exprimată de relaţia:

$$\bar{P}_s = \frac{l}{c_p T_0} = \frac{P_s}{c_p T_0} = \left(\tau - \beta^{\frac{k-1}{k}}\right)\left(1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}\right)[-]$$

Se observă că puterea specifică se anulează pentru $\beta = 1$, respectiv, $\beta = \tau^{\frac{k}{k-1}}$, ceea ce înseamnă că pentru o anumită valoare β_{cpt} mărimea P_s devine, în această situaţie, maximă.

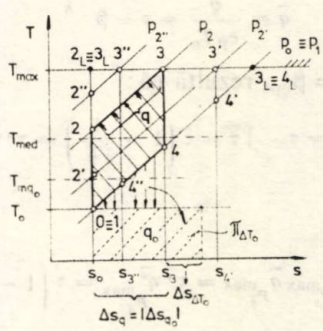


Fig. 1

Prin anularea derivatei $\frac{dP_s}{d\beta} = 0$ rezultă valoarea optimă $\beta_{opt} = \sqrt{\tau^{\frac{k}{k-1}}}$; ca urmare, puterea specifică maximă a ciclului Joule este precizată sub forma:

$$\overline{P}_s^{max} = (\sqrt{\tau} - 1)^2$$

Punctul de plecare a analizei care urmează se referă la faptul că randamentul termic al acestui ciclu corespunzător lui P_s^{max} se obţine ţinînd seama că, în general, acesta este precizat de relaţia:

$$\eta_J = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{1}{\beta^{\frac{k-1}{k}}}$$

astfel că pentru $\beta = \beta_{opt}$ rezultă:

$$\eta_{P_s^{max}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}} = 1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_{max}}} = 1 - \frac{T_0}{\sqrt{T_0 T_{max}}} =$$

$$= 1 - \frac{\sqrt{T_0 T_{max}}}{T_{max}} < \eta_C = 1 - \frac{T_0}{T_{max}} = 1 - \frac{1}{\tau}$$

unde

$$T_{2_{opt}} = T_{med} = T_1 \beta_{opt}^{\frac{k-1}{k}} = T_1 \sqrt{\tau} = T_0 \sqrt{\frac{T_{max}}{T_0}} = \sqrt{T_0 T_{max}}$$

reprezintă temperatura optimă de comprimare egală cu media geometrică a temperaturilor extreme ale ciclului.

În aceste condiţii, exergia fluxului de căldură q raportat la unitatea de debit în condiţiile puterii specifice maxime are expresia:

$$e_q = l_{max} = P_s^{max} = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) q_{P_s^{max}} =$$

$$= \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_{max}}}\right) q_{P_s^{max}}, \qquad \left[\frac{kW}{kg/s}\right]$$

unde:

$$q = c_p(T_3 - T_2) = c_p T_0 \left(\frac{T_{max}}{T_0} - \frac{T_2}{T_1}\right) =$$

$$= c_p T_0 \left(\tau - \beta^{\frac{k-1}{k}}\right)$$

astfel că, sub formă adimensională:

$$\overline{q} = \frac{q}{c_p T_0} = \tau - \beta^{\frac{k-1}{k}}$$

Pentru $\beta = \beta_{opt}$ rezultă că:

$$\overline{q}_{P_s^{max}} = \tau - \sqrt{\tau} = \tau \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) = \tau \cdot \eta_{P_s^{max}}$$

şi, evident:

$$\overline{P}_s^{max} = \eta_{P_s^{max}} \overline{q}_{P_s^{max}} = \tau \cdot \eta^2_{P_s^{max}} = \tau \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)^2 =$$

$$= (\sqrt{\tau} - 1)^2 [-]$$

În aceste condiţii, în care ciclul Joule dezvoltă puterea specifică maximă, structura fluxului specific de căldură $q_{P_s^{max}}$ este următoarea:

$$q_{P_s^{max}} = l_{max} + q_0 = P_s^{max} + \frac{q_{P_s^{max}}}{\sqrt{\tau}} = P_s^{max} +$$

$$+ T_0 \frac{q_{P_s^{max}}}{T_{med}}$$

în care q_0 reprezintă fluxul specific de căldură cedat mediului ambiant.

Se observă că:

$$q_0 = c_p(T_4 - T_1) = c_p T_0 \left(\frac{T_4}{T_0} - 1\right) =$$

$$= c_p T_0 \left(\frac{T_4}{T_{max}} \cdot \frac{T_{max}}{T_0} - 1\right)$$

sau, sub formă adimensională:

$$\overline{q}_0 = \frac{q_0}{c_p T_0} = \frac{\tau}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} - 1$$

Pentru $\beta = \beta_{opt}$ se constată că:

$$\frac{\overline{P}_s^{max}}{\overline{q}_0} = \sqrt{\tau} - 1 = \sqrt{\tau} \cdot \eta_{P_s^{max}}$$

Din cele arătate se constată, deci, că ciclul Joule considerat reversibil pe plan intern (endoreversibil), dar ireversibil pe plan extern (exoireversibil), consecinţă a transferului ireversibil de căldură între agent şi mediul ambiant (procesul 4—1, fig. 1), dezvoltă o putere specifică maximă în condiţii restrictive, de temperatură corespunzătoare unui randament $\eta_{P_s^{max}} = 1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_{max}}}$. Notînd cu $x = \beta^{\frac{k-1}{k}}$ se reprezintă grafic (fig. 2) mărimile adimensionale $\overline{q}$, $\overline{q}_0$, $\overline{P}_s$ şi η_J funcţie de variabila x; se observă că, pentru $\tau = 4$ şi $k = 1{,}4$, puterea specifică maximă corespunde lui $x_{opt} = \sqrt{\tau} = 2$, iar $\beta_{opt} = x_{opt}^{\frac{k}{k-1}} = 11{,}3$, randamentul corespunzător acestei situaţii fiind $\eta_{P_s^{max}} = 0{,}5$.

Dezvoltarea de către ciclul Joule a puterii specifice maxime nu exclude o pierdere de exergie datorată

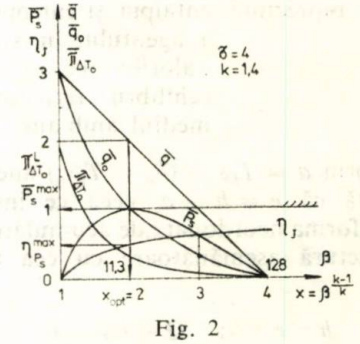


Fig. 2

transferului ireversibil al căldurii q_0 de la agent către mediul ambiant, şi anume:

$$\pi_{\Delta T_0} = T_0 \cdot \Delta s_{\Delta T_0} = T_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{m_{q_0}}} \right) |q_0| =$$

$$= T_0 \left[\frac{|q_0|}{T_0} - (s_4 - s_1) \right] = c_p T_0 \left(\frac{T_4 - T_0}{T_0} - \ln \frac{T_4}{T_0} \right)$$

sau sub formă adimensională:

$$\bar{\pi}_{\Delta T_0} = \frac{\pi_{\Delta T_0}}{c_p T_0} = \frac{T_4}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_4}{T_0} = \frac{\tau}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} -$$

$$- 1 - \ln \frac{\tau}{\beta^{\frac{k-1}{k}}} \; [-]$$

unde $T_{m_{q_0}}$ reprezintă temperatura termodinamică medie a procesului izobar de evacuare a căldurii q_0 către acest mediu.

Este evident că această pierdere nu poate fi exclusă din structura ciclului Joule, ea anulîndu-se numai în situaţia-limită cînd $x = \beta^{\frac{k-1}{k}} = \tau$, adică $\beta = \tau^{\frac{k}{k-1}}$; pierderea are o valoare-limită superioară pentru $x = \beta^{\frac{k-1}{k}} = 1$, cînd $\pi^L_{\Delta T_0} = \tau - 1 - \ln \tau$. În condiţiile puterii specifice maxime, cînd $x_{opt} = \beta_{opt}^{\frac{k-1}{k}} = \sqrt{\tau}$, rezultă că $\bar{\pi}^{P_s^{max}}_{\Delta T_0} = \sqrt{\tau} - 1 - \ln \sqrt{\tau} < \pi^L_{\Delta T_0}$ (fig. 2).

2. Redefinirea exergiei fluxului de căldură

Observînd expresia randamentului ciclului Joule în condiţiile dezvoltării de către acesta a puterii specifice maxime, în continuare, se reanalizează ciclul Carnot direct endoreversibil, dar exoireversibil, consecinţă a existenţei diferenţelor finite de temperatură ΔT şi ΔT_0 necesare efectuării proceselor ireversibile de transfer al căldurii între agentul termic şi sursele de căldură caracterizate prin temperaturile T şi T_0 (fig. 3).

Sursa caldă cedează prin răcire la temperatura T (procesul I → II) căldura q preluată de 1 kg/s agent termic la temperatura $T' = T - \Delta T$ (procesul $1_C \rightarrow 2_C$). Datorită ireversibilităţii schimbului de căldură, entropia subsistemului sursă caldă — agent creşte cu $\Delta s_{\Delta T}$. După efectuarea destinderii izentropice (procesul $2_C \rightarrow 3_C$) temperatura agentului scade la $T'' = T_0 + \Delta T_0$. Urmează răcirea agentului la T'' (procesul $3_C \rightarrow 4_C$), în care acesta cedează căldura q_0 preluată de sursa rece la T_0 (procesul III → IV). Ireversibilitatea transferului de căldură determină creşterea entropiei subsistemului agent-sursă rece cu $\Delta s_{\Delta T_0}$. Readucerea agentului în starea iniţială are loc printr-o comprimare izentropică (procesul $4_C \rightarrow 1_C$), în care temperatura creşte de la T'' la T'.

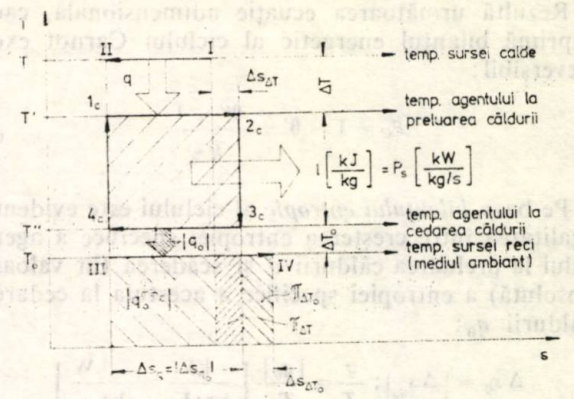


Fig. 3

Dacă se notează prin $\dot{m}$ [kg/s] debitul de agent termic care descrie ciclul Carnot $1_C2_C3_C4_C1_C$ rezultă fluxurile de căldură schimbate de către acesta cu sursele de căldură:

$$\dot{Q} = \dot{m} q = k \cdot A \cdot \Delta T = kA(T - T') \text{ [kW]}$$

$$\dot{Q}_0 = \dot{m} q_0 = k_0 \cdot A_0 \cdot \Delta T_0 = k_0 A_0 (T'' - T_0) \text{ [kW]}$$

în care

k, k_0 reprezintă coeficienţii globali de transfer de căldură agent ↔ surse,

A, A_0 — ariile suprafeţelor de schimb de căldură necesare realizării acestor procese.

Pe baza *bilanţului energetic* al ciclului rezultă că pentru unitatea de debit de agent:

$$l = P_S = q - |q_0| \qquad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = \frac{\text{kW}}{\text{kg/s}} \right]$$

iar pentru debitul $\dot{m}$ se constată că:

$$P_C = \dot{m} l = \dot{m} P_S = \dot{m} q - \dot{m} |q_0| = \dot{Q} - \dot{Q}_0 =$$
$$= kA(T - T') - k_0 A_0 (T'' - T_0), \text{ [kW]}$$

Ultima ecuaţie, poate fi dezvoltată sub forma:

$$P_C = kAT \left(1 - \frac{T'}{T} \right) - k_0 A_0 T_0 \left(\frac{T''}{T_0} - 1 \right)$$

Se introduc următoarele mărimi adimensionale:

$$\bar{P}_C = \frac{P_C}{kAT}; \quad \bar{k} = \frac{k}{k_0}; \quad \bar{A} = \frac{A}{A_0}; \quad \theta' = \frac{T'}{T} < 1;$$

$$\theta'' = \frac{T''}{T_0} > 1$$

Rezultă ecuaţia:

$$\bar{P}_C = 1 - \theta' - \frac{T_0}{T} \cdot \frac{\theta'' - 1}{\bar{k} \cdot \bar{A}}$$

Se mai notează prin $\bar{K} = \bar{k}\bar{A}$ şi, asemănător cu ciclul Joule analizat anterior, prin:

$$\tau = \frac{T}{T_0} > 1$$

raportul temperaturilor celor două surse de căldură.

Rezultă următoarea ecuaţie adimensională, care exprimă bilanţul energetic al ciclului Carnot exoireversibil:

$$\overline{P}_C = 1 - \theta' - \frac{\theta'' - 1}{\overline{K}\tau} \qquad (I)$$

Pe baza *bilanţului entropic* al ciclului este evidentă egalitatea între creşterea entropiei specifice a agentului la preluarea căldurii q şi scăderea (în valoare absolută) a entropiei specifice a acestuia la cedarea căldurii q_0:

$$\Delta s_q = |\Delta s_{q_0}|;\ \frac{q}{T} = \frac{|q_0|}{T_0}\ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} = \frac{\text{kW}}{\frac{\text{kg}}{\text{s}}\text{K}}\right]$$

În condiţiile parcurgerii ciclului Carnot endoreversibil de către debitul $\dot{m}$ de agent, generarea entropiei raportată la acest ciclu este nulă, adică:

$$\dot{S}_{\dot{Q}} = \dot{m}\cdot\Delta s_q = \dot{S}_{\dot{Q}_0} = \dot{m}|\Delta s_{q_0}| \qquad \left[\frac{\text{kW}}{\text{K}}\right]$$

sau:

$$\frac{\dot{m}q}{T'} = \frac{\dot{m}|q_0|}{T''};\ \frac{\dot{Q}}{T'} = \frac{\dot{Q}_0}{T''}$$

Ca urmare, deci:

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_0} = \frac{T'}{T''} = \frac{kA(T - T')}{k_0A_0(T'' - T_0)}$$

astfel încît sub formă adimensională ecuaţia de bilanţ entropic devine:

$$1 - \frac{1}{\theta''} = \overline{K}\left(\frac{1}{\theta'} - 1\right) \qquad (II)$$

A rezultat un sistem format din ecuaţiile de bilanţ energetic şi entropic în care intervin parametrii variabili θ' şi θ''; se extrage θ'' din ecuaţia de bilanţ entropic:

$$\theta'' = \frac{\theta'}{(1 + \overline{K})\theta' - \overline{K}}$$

şi se introduce în ecuaţia de bilanţ energetic care devine:

$$\overline{P}_C = (1 - \theta')\left[1 - \frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{(1 + \overline{K})\theta' - \overline{K}}\right] \qquad (III)$$

Dacă s-ar fi extras mărimea θ' din ecuaţia de bilanţ entropic:

$$\theta' = \overline{K}\frac{\theta''}{(1 + \overline{K})\theta'' - 1}$$

ecuaţia de bilanţ energetic ar căpăta forma:

$$\overline{P}_C = (\theta'' - 1)\left[\frac{1}{(1 + \overline{K})\theta'' - 1} - \frac{1}{\overline{K}\tau}\right] \qquad (IV)$$

Au rezultat funcţiile $\overline{P}(\theta')$ şi $\overline{P}(\theta'')$, în care $\theta' = \frac{T'}{T} = 1 - \frac{\Delta T}{T}$; $\theta'' = \frac{T''}{T_0} = 1 + \frac{\Delta T_0}{T_0}$ ţin seama de diferenţele de temperatură necesare transferului ireversibil de căldură agent ⟷ surse.

Fiecare dintre expresiile $\overline{P}(\theta')$ şi $\overline{P}(\theta'')$ scot în evidenţă faptul că puterea dezvoltată de ciclu se anulează în cîte două situaţii extreme, şi anume:

$\overline{P}(\theta') = 0$ fie pentru $\theta' = 1 (T' = T$ adică $\Delta T = 0)$, fie pentru

$$\theta' = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{1 + \overline{K}\tau}{1 + \overline{K}} < 1;$$

$\overline{P}(\theta'') = 0$ dacă $\theta'' = 1 (T'' = T_0$ adică $\Delta T_0 = 0)$ şi, respectiv, pentru $\theta'' = \frac{1 + \overline{K}\tau}{1 + \overline{K}} > 1.$

Faptul că puterea furnizată de ciclu se anulează pentru cîte două perechi ale variabilelor θ' şi θ'' duce la concluzia că acestea pot fi optimizate în condiţiile dezvoltării de către ciclu a puterii maxime. Pentru determinarea valorilor θ'_{opt} şi θ''_{opt} şi, implicit, a diferenţelor optime de temperatură ΔT_{opt} şi ΔT_0^{opt} în procesele ireversibile de transfer de căldură agent ⟷ surse se anulează, de exemplu, derivata puterii în raport cu θ';

$$\frac{d\overline{P}_C}{d\theta'} = \frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{[(1 + \overline{K})\theta' - \overline{K}]^2} - 1 = 0$$

de unde rezultă:

$$\theta'_{opt} = \frac{1}{\sqrt{\tau}}\cdot\frac{1 + \overline{K}\sqrt{\tau}}{1 + \overline{K}},\ \text{iar}\ \theta''_{opt} = \frac{\theta'_{opt}}{(1 + \overline{K})\theta'_{opt} - \overline{K}} =$$

$$= \frac{1 + \overline{K}\sqrt{\tau}}{1 + \overline{K}}$$

Dacă se anulează derivata $d\overline{P}/d\theta'' = 0$ se ajunge, evident, la aceleaşi valori ale lui θ'_{opt} şi θ''_{opt}.

În aceste condiţii rezultă puterea maximă dezvoltată de ciclul Carnot sub formă adimensională:

$$\overline{P}_{max_C} = (1 - \theta'_{opt})\left[1 - \frac{1}{\tau}\cdot\frac{1}{(1 + \overline{K})\theta'_{opt} - \overline{K}}\right] =$$

$$= \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\cdot\frac{1 + \overline{K}\sqrt{\tau}}{1 + \overline{K}}\right)\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) =$$

$$= \frac{\sqrt{\tau} - 1}{(1 + \overline{K})\sqrt{\tau}}\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)$$

adică:

$$\overline{P}_{max_C} = \frac{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)^2}{1 + \overline{K}}\ [-] \qquad (V)$$

Pe această bază poate fi stabilită expresia randamentului termic al ciclului Carnot endoreversibil, dar exoireversibil, care dezvoltă puterea maximă:

$$\eta_{P_{max}} = \frac{P_{max_C}}{\dot{Q}} = \frac{P_{max_C}}{kA(T - T'_{opt})} = \frac{P_{max_C}}{kAT(1 - \theta'_{opt})} =$$

$$= \frac{\overline{P}_{max_C}}{1 - \theta'_{opt}}$$

sau:

$$\eta_{P_{max}} = \frac{\left(1-\frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)^2}{1+\overline{K}} \cdot \frac{1}{1-\frac{1}{\sqrt{\tau}} \cdot \frac{1+\overline{K}\sqrt{\tau}}{1+\overline{K}}} = 1-\frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

În concluzie, deci [12]:

$$\eta_{P_{max}} = 1-\frac{1}{\sqrt{\tau}} = 1-\sqrt{\frac{T_0}{T}} < \eta_C = 1-\frac{1}{\tau} = 1-\frac{T_0}{T}$$

ceea ce înseamnă că randamentul ciclului care dezvoltă puterea maximă este inferior celui care ar caracteriza ciclul exoreversibil η_C clasic, dar a cărui putere este nulă.

Pe de altă parte, se mai constată că:

$$\eta_{P_{max}} = 1-\sqrt{\frac{T_0}{T}} = 1-\frac{T_0}{\sqrt{T_0 T}} = 1-\frac{\sqrt{T_0 T}}{T}$$

unde $T_{med} = \sqrt{T_0 T}$ reprezintă media geometrică a temperaturilor celor două surse de căldură, astfel că:

$$\eta_{P_{max}} = 1-\frac{T_0}{T_{med}} = 1-\frac{T_{med}}{T}$$

rezultat identic cu cel obținut la studiul ciclului Joule.

Se determină raportul

$$\frac{\theta''_{opt}}{\theta'_{opt}} = \frac{T''_{opt}/T_0}{T'_{opt}/T} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{T''_{opt}}{T'_{opt}} = \tau \frac{T''_{opt}}{T'_{opt}} = \sqrt{\tau}$$

astfel că:

$$\frac{T''_{opt}}{T'_{opt}} = \frac{1}{\sqrt{\tau}}$$

și, deci:

$$\eta_{P_{max}} = 1-\frac{1}{\sqrt{\tau}} = 1-\frac{T''_{opt}}{T'_{opt}} = \eta_C^{opt} < \eta_C = 1-\frac{1}{\tau}$$

adică randamentul ciclului care dezvoltă puterea maximă este cel al ciclului Carnot delimitat de temperaturile $T'_{opt} = T - \Delta T_{opt}$ și $T''_{opt} = T_0 + \Delta T_0^{opt}$.

Se precizează și diferențele optime de temperatură agent ⟷ surse, observînd că:

$$\Delta T_{opt} = \left(1-\theta'_{opt}\right) T = T \frac{1-\frac{1}{\sqrt{\tau}}}{1+\overline{K}} = T \frac{P_{max}}{1+\overline{K}}$$

$$\Delta T_0^{opt} = \left(\theta''_{opt}-1\right) T_0 = T_0 \overline{K} \sqrt{\tau} \frac{1-\frac{1}{\sqrt{\tau}}}{1+\overline{K}} = T_0 \frac{\overline{K}}{1+\overline{K}} \cdot \frac{\eta_{P_{max}}}{1-\eta_{P_{max}}}$$

Se mai constată că:

$$\overline{P}_{max_C} = \frac{\eta_{P_{max}}}{1+\overline{K}}; \quad \frac{\Delta T_{opt}}{\Delta T_0^{opt}} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{1}{\overline{K}\sqrt{\tau}} = \frac{\sqrt{\tau}}{\overline{K}}$$

În consecință, puterea maximă care poate fi obținută pe baza unui flux de căldură $\dot{Q}(T)$ în condițiile unui mediu ambiant de temperatură T_0 și care reprezintă, deci, exergia acestui flux de căldură este precizată de relațiile:

$$P_{max_C} = \eta_{P_{max}} \cdot \dot{Q} = \left(1-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \dot{Q} = kAT \frac{\eta^2_{P_{max}}}{1+\overline{K}} = T \frac{\eta^2_{P_{max}}}{\frac{1}{kA}+\frac{1}{k_0 A_0}}$$

adică, în final:

$$P_{max_C} = T \frac{\left(1-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right)^2}{\frac{1}{kA}+\frac{1}{k_0 A_0}} = \frac{\left(\sqrt{T}-\sqrt{T_0}\right)^2}{\sum_{i=1}^{2} \frac{1}{k_i A_i}}.$$

În concluzie, deci, trebuie subliniat că un flux de căldură $\dot{Q}$ [kW] disponibil la o temperatură T permite extragerea unei puteri maxime P_{max} în raport cu un mediu ambiant de temperatură T_0, în condițiile unui randament de forma $\eta_{P_{max}} = 1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}$, care nu depinde de natura agentului termic, ci numai de temperaturile celor două surse de căldură. În schimb, însă, puterea maximă disponibilă este proporțională cu temperatura T și invers proporțională cu $\sum \frac{1}{k_i A_i}$. Ceea ce atrage, însă, atenția în mod deosebit este faptul că ciclul dezvoltă o putere maximă la diferențe finite optimizate de temperatură în procesele ireversibile de transfer de căldură agent ⟷ surse. Pentru a ilustra acest aspect se reprezintă (fig. 4) funcțiile $\overline{P} = f(\theta')$ și $\overline{P} = f(\theta'')$ pentru două valori diferite ale lui $\overline{K} = kA/k_0A_0$, și anume $\overline{K} = 1$ și $\overline{K} = 0{,}1$, în cazul $\tau = 4$. Se constată că, la micșorarea lui $\overline{K}$, valorile optime θ'_{opt} și θ''_{opt} scad, iar $\overline{P}$ crește. Aceasta înseamnă că scăderea lui $\overline{K}$ este însoțită de creșterea lui ΔT_{opt} și de diminuarea lui ΔT_0^{opt}, concluzie evidențiată și de relația care exprimă raportul dintre cele două diferențe optimizate de temperatură.

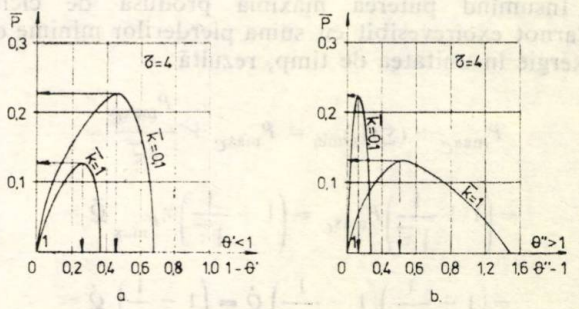


Fig. 4.

3. Corelația între puterea maximă și generarea minimă a entropiei în interacțiunile ireversibile agent termic – surse de căldură

Din cele arătate rezultă că ciclul Carnot exoireversibil dezvoltă o putere maximă atunci cînd generarea entropiei în procesele ireversibile de transfer de căldură între agentul termic și sursele de căldură devine minimă pentru diferențele optimizate de temperatură determinate anterior. Pentru a evidenția această interdependență se determină:

— generarea de entropie în transferul căldurii sursă caldă → agent termic:

$$\dot{S}_{\Delta T_{opt}} = \dot{m} \cdot \Delta s_{\Delta T_{opt}} = \dot{m}\left(\frac{1}{T'_{opt}} - \frac{1}{T}\right) q = \frac{\Delta T_{opt}}{T T'_{opt}} \dot{Q}$$

— generarea de entropie în transferul căldurii agent → sursă rece:

$$\dot{S}_{\Delta T_0^{opt}} = \dot{m} \cdot \Delta s_{\Delta T_0^{opt}} = \dot{m}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T''_{opt}}\right) |q_0| = \frac{\Delta T_0^{opt}}{T_0 \cdot T''_{opt}} \dot{Q}_0$$

— generarea totală, minimă, de entropie în cele două procese ireversibile de transfer de căldură:

$$\left(\Sigma \dot{S}_{\Delta T_i}\right)_{min} = \dot{S}_{\Delta T_{opt}} + \dot{S}_{\Delta T_0^{opt}} = \frac{\Delta T_{opt}}{T} \cdot \frac{\dot{Q}}{T'_{opt}} + \frac{\Delta T_0^{opt}}{T_0} \cdot \frac{\dot{Q}_0}{T''_{opt}}$$

Întrucît $\frac{\dot{Q}_0}{T'_{opt}} = \frac{\dot{Q}}{T''_{opt}}$ rezultă că:

$$\left(\Sigma \dot{S}_{\Delta T_i}\right)_{min} = \frac{\Delta T_0^{opt}}{T_0}\left(\frac{\Delta T_{opt}}{\Delta T_0^{opt}} \cdot \frac{T_0}{T} + 1\right) \frac{\dot{Q}}{T'_{opt}}$$

astfel încît pierderea minimă de exergie în unitatea de timp, conform teoremei Gouy-Stodola, este precizată de relația:

$$(\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min} = T_0 \left(\Sigma \dot{S}_{\Delta T_i}\right)_{min} = \frac{\Delta T_0^{opt}}{T'_{opt}}\left(\frac{\Delta T_{opt}}{\Delta T_0^{opt}} \cdot \frac{1}{\tau} + 1\right) \dot{Q}$$

Ținînd seamă de relațiile stabilite anterior, rezultă, în final, că:

$$(\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \eta_{P_{max}} \dot{Q} = \frac{P_{max_C}}{\sqrt{\tau}}$$

Însumînd puterea maximă produsă de ciclul Carnot exoirevesibil cu suma pierderilor minime de exergie în unitatea de timp, rezultă

$$P_{max_C} + (\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min} = P_{max_C} + \frac{P_{max_C}}{\sqrt{\tau}} =$$

$$= \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) P_{max_C} = \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) \eta_{P_{max}} \dot{Q} =$$

$$= \left(1 + \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right)\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\tau}}\right) \dot{Q} = \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \dot{Q} =$$

$$= \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} = \eta_C \cdot \dot{Q} = \dot{E}_{\dot{Q}}$$

adică exergia fluxului de căldură în accepțiune clasică.

Ca urmare, deci:

$$\eta_C \cdot \dot{Q} = \eta_{P_{max}} \cdot \dot{Q} + (\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min}$$

sau:

$$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \dot{Q} + (\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min}$$

ceea ce sugerează încă o dată că obținerea puterii maxime (expower) este însoțită de *generare minimă de entropie* în procesele ireversibile de transfer de căldură între agentul care descrie ciclul Carnot exoireversibil și sursele de căldură, ceea ce trebuia demonstrat.

În aceste condiții, bilanțul energetic de puteri al ciclului Carnot optimizat devine:

$$\dot{Q} = P_{max_C} + T_0 \frac{\dot{Q}}{T} + (\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min}$$

în care $\dot{S}_{\dot{Q}} = \frac{\dot{Q}}{T}$ reprezintă fluxul de entropie cedat de sursa caldă odată cu fluxul de căldură $\dot{Q}$ astfel că

$$\dot{Q}_0^{min_C} = T_0 \cdot \dot{S}_{\dot{Q}} = T_0 \frac{\dot{Q}}{T}$$

reprezintă fluxul minim de căldură cedat de ciclul Carnot exoireversibil sursei reci.

Ca urmare:

$$\dot{Q} = P_{max_C} + \dot{Q}_0^{min_C} + (\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min}$$

în care:

$$\dot{Q}_0^{min} = \dot{Q}_0^{min_C} + (\Sigma \dot{\Pi}_i)_{min}$$

precizează structura fluxului de căldură cedat de agentul care descrie ciclul Carnot exoireversibil sursei reci.

În concluzie, deci (fig. 5), structura unui flux de căldură $\dot{Q}$ constă din puterea maximă P_{max_C} care poate fi extrasă și care, în concepția prezentată, reprezintă exergia acestui flux de căldură și o parte minimă de putere nedisponibilă care poate fi denumită anergia fluxului de căldură $\dot{Q}_0^{min}$, compusă din $\dot{Q}_0^{min_C}$ în accepțiune clasică, la care se adaugă pierderile minime de exergie în unitatea de timp, cauzate de generarea minimă de entropie în procesele ireversibile de transfer de căldură între agent și sursele de căldură.

4. Redefinirea exergiei fluxului de substanță

Observînd posibilitatea redefinirii exergiei fluxului de căldură sub forma $P_{max_C} = \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \dot{Q}$ se

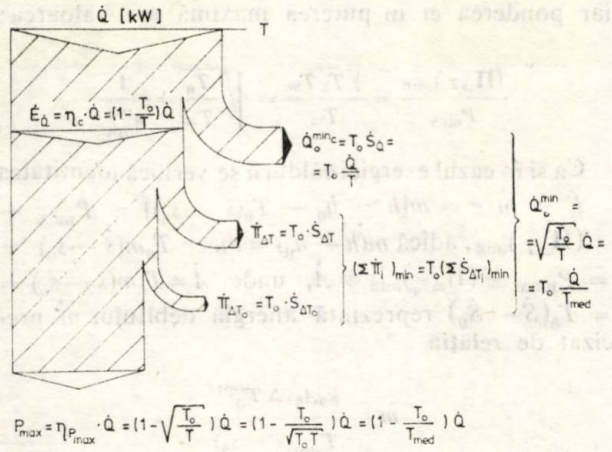


Fig. 5.

pune problema redefinirii exergiei debitului de agent termic în curgere continuă și regim permanent, care evoluează (fig. 6) din starea $1(p_1, T_1)$ până în starea de echilibru termomecanic $0(p_0, T_0)$ cu mediul ambiant. După cum este cunoscut, definiția clasică a acestei exergii este următoarea:

$$e_1 = h_1 - h_0 - T_0(s_1 - s_0) = (h_1 - h_0\left(1 - T_0 \frac{s_1 - s_0}{h_1 - h_0}\right)$$

Dacă se notează prin $T_{m_1} = \dfrac{h_1 - h_0}{s_1 - s_0}$ temperatura medie (convențională) a agentului rezultă că:

$$e_1 = \left(1 - \frac{T_0}{T_{m_1}}\right)(h_1 - h_0)$$

În demonstrarea clasică a exergiei e_1 se presupune că agentul caracterizat inițial prin entropia $s_1 < s_0$ se destinde izentropic până la T_0, după care urmează o destindere izotermică la T_0 până la p_0.

În condiții reale, schimbul de căldură în evoluția izotermică presupune o diferență finită de temperatură ΔT_0 între agent și mediul ambiant necesar efectuării transferului ireversibil de căldură. Considerînd că starea 1 este caracterizată prin $s_1 > s_0$, situație în care se află aburul admis într-o turbină, rezultă că evoluția acestuia până la echilibrul termomecanic cu mediul ambiant presupune următoarele etape:

— etapa destinderii izentropice $1 - \alpha'$ de la p_1, T_1 până la $p_{\alpha'} < p_0$ și $T_{\alpha'} = T_0 + \Delta T_0$;

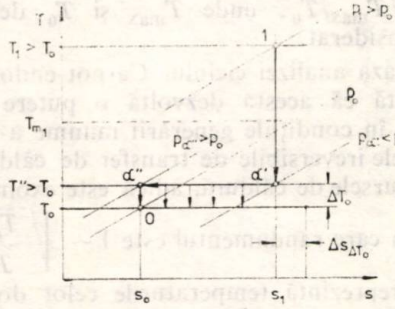


Fig. 6.

— etapa comprimării (răcirii) izotermice $\alpha' - \alpha''$ de la $p_{\alpha'}$, $T_{\alpha'}$, $s_{\alpha'} = s_1$ până la $p_{\alpha''} > p_0$, $T_{\alpha''} = T_{\alpha'}$ și $s_{\alpha''} = s_0$;

— etapa destinderii izentropice $\alpha'' - 0$ de la $p_{\alpha''}$, $T_{\alpha''}$ la p_0, T_0.

În procesul de comprimare izotermică $\alpha' - \alpha''$, căldura cedată de agent la temperatura $T'' = T_0 + \Delta T_0$ este preluată de mediul ambiant la T_0, entropia crescînd cu $\Delta s_{\Delta T_0}$ datorită ireversibilității transferului de căldură agent → sursă rece.

Spre deosebire de demonstrația clasică a exergiei entalpiei în care se opera cu 1 kg/s de agent, în analiza care urmează se consideră un debit $\dot{m}$ [kg/s] de agent și se determină puterile schimbate cu exteriorul:

$$P_{1-\alpha'}^{(+)} = \dot{m}(h_1 - h_{\alpha'}); \quad P_{\alpha'-\alpha''}^{(-)} = \dot{Q}_{\alpha'-\alpha''} - \dot{m}(h_{\alpha''} - h_{\alpha'});$$

$$P_{\alpha''-0}^{(+)} = \dot{m}(h_{\alpha''} - h_0)$$

În consecință, puterea produsă în evoluția endoreversibilă $1 - \alpha' - \alpha'' - 0$, dar exoireversibilă pe izoterma $\alpha' - \alpha''$ rezultă prin însumarea puterilor parțiale $P = \sum P_i = P_{1-\alpha'} + P_{\alpha'-\alpha''} + P_{\alpha''-0} =$

$$= \dot{m}(h_1 - h_{\alpha'}) + \dot{Q}_{\alpha'-\alpha''} - \dot{m}(h_{\alpha''} - h_{\alpha'}) +$$
$$+ \dot{m}(h_{\alpha''} - h_0) = \dot{m}(h_1 - h_0) + \dot{Q}_{\alpha'-\alpha''}$$

În ceea ce privește fluxul de căldură cedat de agent mediului ambiant în procesul izotermic $\alpha' - \alpha''$ se observă că:

$$\dot{Q}_{\alpha'-\alpha''}^{(-)} = k_0 A_0 \cdot \Delta T_0 = k_0 A_0 (T_0 - T'') = \dot{m} T''(s_0 - s_1)$$

unde k_0, A_0 au semnificațiile precizate la studiul ciclului Carnot exoireversibil.

Ca urmare, $\dot{m} = k_0 A_0 \dfrac{T'' - T_0}{T''} \cdot \dfrac{1}{s_1 - s_0}$ astfel că

$$P = k_0 A_0 \frac{T'' - T_0}{T''} \cdot \frac{h_1 - h_0}{s_1 - s_0} + k_0 A_0 (T_0 - T'') =$$

$$= k_0 A_0 T_0 \frac{\dfrac{T''}{T_0} - 1}{\dfrac{T''}{T_0}} T_{m_1} - k_0 A_0 T_0 \left(\frac{T''}{T_0} - 1\right)$$

Se notează prin $\overline{P} = \dfrac{P}{k_0 A_0 T_0}$ și $\theta'' = \dfrac{T''}{T_0}$ astfel că:

$$\overline{P} = \frac{T_{m_1}}{T_0} \cdot \frac{\theta'' - 1}{\theta''} - (\theta'' - 1) =$$

$$= (\theta'' - 1)\left(\frac{1}{\theta''} \cdot \frac{T_{m_1}}{T_0} - 1\right) = f(\theta'')$$

Întrucît puterea se anulează pentru $\theta'' = 1$ și, respectiv $\theta'' = \dfrac{T_{m_1}}{T_0}$ rezultă că pentru o anumită valoare θ''_{opt} (fig. 7) puterea dezvoltată de debitul $\dot{m}$ devine maximă pe baza condiției:

$$\frac{d\overline{P}}{d\theta''} = \frac{T_{m_1}}{T_0} \cdot \frac{1}{(\theta''_{opt})^2} - 1 = 0;$$

$$\theta''_{opt} = \frac{T''_{opt}}{T_0} = \sqrt{\frac{T_{m_1}}{T_0}}$$

Pentru o stare oarecare (p, T) rezultă, deci, că

$$\theta''_{opt} = \sqrt{\frac{T_m}{T_0}} \text{ iar } \overline{P}_{max} = \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right)^2, \text{ astfel că:}$$

$$P_{max} = k_0 A_0 T_0 \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right)^2 = k_0 A_0 (\sqrt{T_m} - \sqrt{T_0})^2 =$$

$$= k_0 A_0 T_m \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

ceea ce ar reprezenta, de fapt, exergia fluxului de substanță.

Diferența optimă de temperatură ΔT_0^{opt} între agent și mediul ambiant care determină o generare minimă de entropie în procesul ireversibil de transfer de căldură se determină astfel:

$$\theta''_{opt} = \frac{T''_{opt}}{T_0} = 1 + \frac{\Delta T_0^{opt}}{T_0}; \quad \Delta T_0^{opt} = T_0(\theta''_{opt} - 1) =$$

$$= T_0\left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right) = \sqrt{T_m T_0} - T_0$$

Generarea minimă de entropie în procesul de transfer de căldură amintit este precizată de relația:

$$(\dot{S}_{\Delta T_0})_{min} = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T''_{opt}}\right)\dot{Q} =$$

$$= k_0 A_0 (T''_{opt} - T_0)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T''_{opt}}\right) =$$

$$= k_0 A_0 \frac{(T''_{opt} - T_0)^2}{T_0 T''_{opt}} = k_0 A_0 \frac{(\theta''_{opt} - 1)^2}{\theta''_{opt}} =$$

$$= k_0 A_0 \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right)^2 =$$

$$= k_0 A_0 \sqrt{\frac{T_m}{T_0}}\left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2 =$$

$$= k_0 A_0 T_0 \sqrt{T_0 T_m}\left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

Prin urmare, pierderea minimă de exergie în unitatea de timp, cauzată de ireversibilitate, se determină pe baza teoremei Gouy-Stodola:

$$(\dot{\Pi}_{\Delta T_0})_{min} = T_0(\dot{S}_{\Delta T_0})_{min} = k_0 A_0 \sqrt{T_0 T_m}\left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

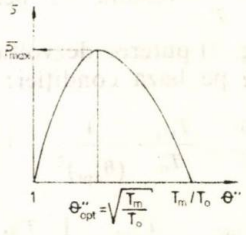


Fig. 7.

iar ponderea ei în puterea maximă are valoarea:

$$\frac{(\Pi_{\Delta T_0})_{min}}{P_{max}} = \frac{\sqrt{T_0 T_m}}{T_m} = \sqrt{\frac{T_0}{T_m}} = \frac{1}{\theta''_{opt}}$$

Ca și în cazul exergiei căldurii se verifică identitatea $\dot{E} = \dot{m} \cdot e = m[h - h_0 - T_0(s - s_0)] = P_{max} + (\Pi_{\Delta T_0})_{min}$, adică $m(h - h_0) = m\dot{e} + T_0 m(\dot{s} - s_0) = P_{max} + (\dot{\Pi}_{\Delta T_0})_{min} + \dot{A}$, unde $\dot{A} = T_0 m(s - s_0) = T_0(\dot{S} - \dot{S}_0)$ reprezintă anergia debitului $\dot{m}$ precizat de relația

$$\dot{m} = \frac{k_0 A_0 \cdot \Delta T_0^{opt}}{T''_{opt}(s - s_0)}$$

astfel încît:

$$k_0 A_0 \frac{\Delta T_0^{opt}}{T''_{opt}} \cdot \frac{h - h_0}{s - s_0}\left(1 - \frac{T_0}{T_m}\right) = P_{max}\left(1 + \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)$$

sau:

$$k_0 A_0 T_0 \frac{\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1}{T_0\sqrt{\frac{T_m}{T_0}}} T_m\left(1 - \frac{T_0}{T_m}\right) =$$

$$= k_0 A_0 T_m \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

ceea ce trebuia demonstrat.

Rezultă, deci, că exergia fluxului de substanță în accepțiune clasică prezintă o componentă care poate fi extrasă sub formă de putere maximă P_{max}, la care se adaugă pierderea minimă de exergie în unitatea de timp, datorită generării minime a entropiei în procesul ireversibil de transfer de căldură între agent și mediul ambiant (fig. 8).

5. Concluzii

1. În lucrare este abordată problema redefinirii noțiunilor de exergie a fluxului de căldură și substanță prin prisma principiului generării minime a entropiei în procesele de transfer de căldură între agent și sursele de căldură.

2. Se demonstrează că puterea specifică a ciclului Joule devine maximă pentru un raport optim de creștere a temperaturii în procesul de comprimare, egal cu $\sqrt{T_{max}/T_0}$, unde T_{max} și T_0 delimitează ciclul considerat.

3. Pe baza analizei ciclului Carnot endoreversibil se constată că acesta dezvoltă o putere maximă (expower) în condițiile generării minime a entropiei în procesele ireversibile de transfer de căldură între agent și sursele de căldură, adică este exoireversibil, situație în care randamentul este $1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}$, unde T și T_0 reprezintă temperaturile celor două surse de căldură.

Pentru o stare oarecare (p, T) rezultă, deci, că

$$\theta''_{opt} = \sqrt{\frac{T_m}{T_0}} \text{ iar } \overline{P}_{max} = \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right)^2, \text{ astfel că:}$$

$$P_{max} = k_0 A_0 T_0 \left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right)^2 = k_0 A_0 (\sqrt{T_m} - \sqrt{T_0})^2 =$$

$$= k_0 A_0 T_m \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

ceea ce ar reprezenta, de fapt, exergia fluxului de substanță.

Diferența optimă de temperatură ΔT_0^{opt} între agent și mediul ambiant care determină o generare minimă de entropie în procesul ireversibil de transfer de căldură se determină astfel:

$$\theta''_{opt} = \frac{T''_{opt}}{T_0} = 1 + \frac{\Delta T_0^{opt}}{T_0}; \quad \Delta T_0^{opt} = T_0(\theta''_{opt} - 1) =$$

$$= T_0\left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right) = \sqrt{T_m T_0} - T_0$$

Generarea minimă de entropie în procesul de transfer de căldură amintit este precizată de relația:

$$(\dot{S}_{\Delta T_0})_{min} = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T''_{opt}}\right)\dot{Q} =$$

$$= k_0 A_0 (T''_{opt} - T_0)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T''_{opt}}\right) =$$

$$= k_0 A_0 \frac{(T''_{opt} - T_0)^2}{T_0 T''_{opt}} = k_0 A_0 \frac{(\theta''_{opt} - 1)^2}{\theta''_{opt}} =$$

$$= k_0 A_0 \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\left(\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1\right)^2 =$$

$$= k_0 A_0 \sqrt{\frac{T_m}{T_0}}\left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2 =$$

$$= k_0 A_0 T_0 \sqrt{T_0 T_m}\left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

Prin urmare, pierderea minimă de exergie în unitatea de timp, cauzată de ireversibilitate, se determină pe baza teoremei Gouy-Stodola:

$$(\dot{\Pi}_{\Delta T_0})_{min} = T_0(\dot{S}_{\Delta T_0})_{min} = k_0 A_0 \sqrt{T_0 T_m}\left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

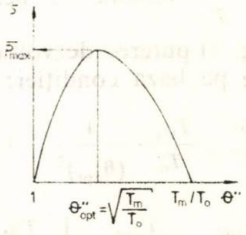


Fig. 7.

iar ponderea ei în puterea maximă are valoarea:

$$\frac{(\Pi_{\Delta T_0})_{min}}{P_{max}} = \frac{\sqrt{T_0 T_m}}{T_m} = \sqrt{\frac{T_0}{T_m}} = \frac{1}{\theta''_{opt}}$$

Ca și în cazul exergiei căldurii se verifică identitatea $\dot{E} = \dot{m} \cdot e = m[h - h_0 - T_0(s - s_0)] = P_{max} + (\Pi_{\Delta T_0})_{min}$, adică $m(h - h_0) = m\dot{e} + T_0 m(\dot{s} - s_0) = P_{max} + (\dot{\Pi}_{\Delta T_0})_{min} + \dot{A}$, unde $\dot{A} = T_0 m(s - s_0) = T_0(\dot{S} - \dot{S}_0)$ reprezintă anergia debitului $\dot{m}$ precizat de relația

$$\dot{m} = \frac{k_0 A_0 \cdot \Delta T_0^{opt}}{T''_{opt}(s - s_0)}$$

astfel încît:

$$k_0 A_0 \frac{\Delta T_0^{opt}}{T''_{opt}} \cdot \frac{h - h_0}{s - s_0}\left(1 - \frac{T_0}{T_m}\right) = P_{max}\left(1 + \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)$$

sau:

$$k_0 A_0 T_0 \frac{\sqrt{\frac{T_m}{T_0}} - 1}{T_0\sqrt{\frac{T_m}{T_0}}} T_m\left(1 - \frac{T_0}{T_m}\right) =$$

$$= k_0 A_0 T_m \left(1 - \sqrt{\frac{T_0}{T_m}}\right)^2$$

ceea ce trebuia demonstrat.

Rezultă, deci, că exergia fluxului de substanță în accepțiune clasică prezintă o componentă care poate fi extrasă sub formă de putere maximă P_{max}, la care se adaugă pierderea minimă de exergie în unitatea de timp, datorită generării minime a entropiei în procesul ireversibil de transfer de căldură între agent și mediul ambiant (fig. 8).

5. Concluzii

1. În lucrare este abordată problema redefinirii noțiunilor de exergie a fluxului de căldură și substanță prin prisma principiului generării minime a entropiei în procesele de transfer de căldură între agent și sursele de căldură.

2. Se demonstrează că puterea specifică a ciclului Joule devine maximă pentru un raport optim de creștere a temperaturii în procesul de comprimare, egal cu $\sqrt{T_{max}/T_0}$, unde T_{max} și T_0 delimitează ciclul considerat.

3. Pe baza analizei ciclului Carnot endoreversibil se constată că acesta dezvoltă o putere maximă (expower) în condițiile generării minime a entropiei în procesele ireversibile de transfer de căldură între agent și sursele de căldură, adică este exoireversibil, situație în care randamentul este $1 - \sqrt{\frac{T_0}{T}}$, unde T și T_0 reprezintă temperaturile celor două surse de căldură.

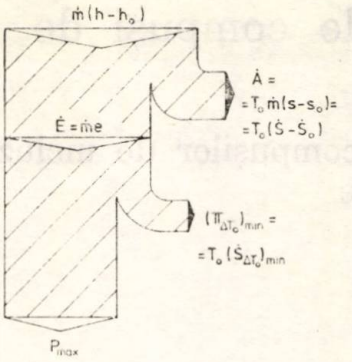


Fig. 8.

4. Devine posibilă optimizarea diferenţelor de temperatură între agent şi sursele de căldură în condiţiile concrete în care se desfăşoară procesele de transfer de căldură, cu implicaţii teoretice şi practice deosebite pentru sistemele termoenergetice.

5. Este reanalizată exergia fluxului de substanţă, ajungîndu-se la concluzia că puterea maximă care poate fi obţinută presupune o diferenţă optimă de temperatură între agent şi mediul ambiant, adică o generare minimă de entropie.

6. Rezultatele obţinute ar putea fi extinse şi în domeniul sistemelor biologice pentru fundamentarea teoretică a funcţionării optime a acestora în condiţii de generare minimă a entropiei în procesul de interacţiune termică cu mediul ambiant.

Bibliografie

1. GOUY, M. J. physique, **118**, 1889, p. 501.
2. RANT, Z. Forschung Ing-Wis. 22, 1956, p. 36.
3. TRIBUS, M. „Thermostatics and Thermodynamics". Van Nostrand, Princeton, New York, 1961.
4. EVANS, R. B. „Entropy, Exergy, Energy and Availability", Dartmouth College, Thayer School of Engineering, nov. 1963.
5. BAEHR, H. D. ş.a. „Energie und Exergie". VDI—Verlag, Dusse'dorf, 1965.
6. SZARGUT, I. şi PETELA, R. „Egzergia". Warszawa, 1965.
7. NERESCU, I., RADCENCO, V. „Analiza exergetică a proceselor termice". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
8. BRODIANSKI, V.M. „Eksergheticeskii metod termodinamiceskogo analiza". Energhia, Moscova, 1973.
9. RADCENCO, V. „Termodinamică tehnică şi maşini termice. Procese ireversibile". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1976.
10. RADCENCO, V. Criterii de optimizare a proceselor termice (ireversibile). Ed. Tehnică, Bucureşti, 1977.
11. SELEZNEV, I. V. „Sistemnîi podhod k issledovaniu termogazodinamiceskîh proţessov i ţiklov". Vîscia şcola, Harkov, 1981.
12. FEIDT, M. „Thermodynamique et optimisation energetique des systèmes et procédes". Technique et documentation, Lavoisier, 1986.
13. CURZON, F. L. şi AHLBORN, B. A.J.P., 43, 1975, p. 22.
14. ANDRESEN, B., BERRY, R.S., NITZAN, A. şi SALAMON, P. Phys. Rev. A 15, 1977, p. 2 086.
15. SALAMON, P., ANDRESEN, B. şi BERRY, R. S. Phys. Rev. A 15 1977, p. 2 094.
16. SALAMON, P., NITZAN, A., ANDRESEN, B. şi BERRY, R. S. Phys. Rev. A 21, 1980. p. 2 115.
17. PURICA, I. I. Termodinamica proceselor ireversibile în timp finit şi proiectarea echipamentelor energetice. Sesiunea de comunicări tehnico-ştiinţifice, ICSITEE, Bucureşti, 1987.

Intrat în redacţie: 15.II.1989

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A CARBOXIMETILCELULOZEI

Brevet RO nr. 93608

Invenţia se referă la obţinerea carboximetilcelulozei prin tratarea celulozei cu hidroxid de sodiu 50%, la temperatura de 15—25°C într-un mediu de suspensie constînd din etanol, benzen şi apă şi eterificarea cu acid monocloracetic la temperatura de 60—65°C. Masa de reacţie rezultată de la eterificare, fie ca atare fie neutralizată cu acid clorhidric sau acid acetic, se agită la temperatura de 80—90°C, circa 30 min, pentru recuperarea totală a benzenului şi a 70—80% etanol, se purifică printr-o primă spălare la *p*H acid cu soluţie etanolică sau metanolică 60—80%, care conţine şi acid clorhidric într-o cantitate corespunzătoare unui pH ≈ 2 al suspensiei, la un raport în greutate faţă de mediul de suspensie de 1:10 — 1:20. Suspensia obţinută se agită la temperatura camerei timp de 30—80 min, după care se centrifughează pe centrifugă cu soluţie etanolică 70% avînd *p*H neutru, în raport în greutate de 3:1 — 6:1 faţă de carboximetilceluloză, materialul rezultat la prima spălare, se supune în continuare unei spălări cu soluţie etanolică 70% avînd *p*H neutru, la un raport în greutate de 1:15—1:20, cu aceleaşi faze ca la prima spălare şi în final se usucă. În scopul aducerii suspensiei la un *p*H de 6,5—8 produsul rezultat la faza a doua de spălare este suspendat în etanol sau metanol de concentraţie 60—80%, care conţine şi hidroxid alcalin sau amoniac, la un raport în greutate faţă de mediul de suspensie, de 1:10, se agită timp de 60—80 min, se centrifughează şi se clăteşte pe centrifugă cu etanol sau metanol 70% şi se usucă.

Procedeul prezintă avantajul obţinerii unei carboximetilceluloze cu puritate de minim 99% cu un grad de alb mai mare decît al celulozei folosite ca materie primă, fie în formă de acid liber, fie în formă de săruri cu ioni ai metalelor alcaline sau cu ionul de amoniu.

Cerere de brevet nr. 120643
Data înregistrării: 06.11.85
Data publicării: 29.02.88
Int. Cl.[4]: C08B15 04
Solicitant: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" Iaşi
Titular: Combinatul de Fibre, Celuloză şi Hîrtie, Brăila

COMPOZIŢIE POLIOLEFINICĂ ŞI PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA ACESTEIA

Brevet RO nr. 94856

Compoziţia poliolefinică pentru obţinerea filmelor subţiri, prezentată în invenţie, este constituită din 70—90% gr. polietilenă de densitate joasă şi 1—30% gr. polietilenă de densitate înaltă şi antioxidanţi de tip fenolic împiedicaţi steric. Proporţia de antioxidanţi este cuprinsă între 0,01—0,3% raportat la amestecul de polietilene, iar polietilena de densitate înaltă posedă un indice de fluiditate mai mare decît polietilena de densitate joasă, cuprins între 0,5— şi 2 g/10 min.

Conform procedeului descris, în prima fază se realizează amestecarea celor două polietilene cu antioxidanţi fenolici, care sînt introduşi sub formă de concentrat avînd concentraţia de 1—50% în polietilena de joasă densitate, amestecul recirculîndu-se cu aer, într-un buncăr, la presiunea de 0,5—1 at. şi temperatura sub 60°C.

Compoziţia şi procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— rezultă produse unitar-statistice;

— se pot obţine filme subţiri cu proprietăţi fizico-mecanice superioare polietilenei de densitate joasă;

— au o stabilitate îmbunătăţită la termooxidare;

— se reduce consumul de energie în procesul de amestecare.

Cerere de brevet nr. 123996
Data înregistrării: 03.07.86
Data publicării: 15.08.88
Int.Cl.[4]: C08L23/06
Titular: Centrala Industrială de Rafinării şi Petrochimie, Brazi, Ploieşti

CONSTANTIN LUCA
GHEORGHE MIHĂILĂ
ANGELICA POPA

Noi tipuri de compuşi de incluziune

III. Utilizarea compuşilor de incluziune în cromatografie

C.Z.: 543.544

Aplicarea în cromatografie a proceselor de incluziune permite găsirea de faze staţionare noi, mai selective şi de faze mobile, mai adecvate pentru un sistem dat. Se prezintă cîteva performanţe obţinute pînă în prezent, prin utilizarea compuşilor de incluziune de tip Werner ai ciclodextrinelor, ureei şi tioureei.

The application of the inclusion processes to chromatography leads to the finding of new more selective steady phases and of unsteady phases more adequate to a given system. Several performances which have been obtained up till now by the application of the Werner inclusion compounds of the cyclodextrines, urea and thiourea are, presented.

Применение процессов включения в хроматографии даёт возможность находить новые, более селективные стационарные фазы, а также и подвижные фазы, более пригодные для данной системы. Описано несколько полученных до настоящего времени достижений благодаря использованию соединений включения, типа Вернера, циклодекстринов, мочевыины и тиомочевины.

În ultimul timp, se acordă din ce în ce mai multă atenţie problemelor de selectivitate a sistemelor cromatografice şi căilor posibile de mărire a acesteia, întrucît în practică au apărut sisteme de componenţi foarte greu de separat. Una din cele mai importante probleme în cazul compuşilor organici este de a găsi sistemele cromatografice care pot separa izomeri, fapt ce va conduce la soluţionarea multor probleme analitice actuale şi de viitor. Aceasta se poate realiza, fie prin faze staţionare noi, mai selective, fie prin găsirea de faze mobile mai adecvate pentru un sistem dat.

Separarea selectivă a unor componente din amestecuri de lichide sau de gaze, prin formarea compuşilor de incluziune cu diferite gazde, a dus la lărgirea domeniului de aplicare a metodelor cromatografice. Aplicarea în cromatografie a proceselor de incluziune permite, pe lîngă soluţionarea a numeroase probleme analitice, şi dezvoltarea de tehnici noi pentru studiul compuşilor de incluziune [1].

Dintre gazde, sitele moleculare şi-au găsit cea mai largă utilizare în metodele cromatografice, deoarece structura lor este permanentă, rigidă şi independentă de conţinutul moleculelor oaspete [2—4], dar, în prezent, se consideră că aproape toate clasele de compuşi de incluziune se pot aplica diferenţiat în cromatografia de lichide (CL), în cromatografia de gaze (CG) şi în cromatografia pe strat subţire (CSS).

Capacitatea unor gazde de a include în reţeaua lor cristalină molecule de o anumită dimensiune şi formă, fac ca utilizarea compuşilor de incluziune în cromatografie să ducă la sisteme cromatografice cu selectivitate nebănuit de înaltă.

În cele ce urmează, se prezintă cîteva performanţe cromatografice obţinute prin utilizarea compuşilor de incluziune de tip Werner, a ciclodextrinelor, a ureei şi a tioureei.

1. Utilizarea compuşilor de incluziune de tip Werner MX_2A_4

Încă din 1960, K e m u l a şi S y b i l s k a [5] au descoperit că unii complecşi Werner pot fi utilizaţi ca faze staţionare pentru separarea selectivă a unor compuşi organici în condiţii cromatografice dinamice. Datorită proprietăţilor lor remarcabile de sorbţie, ei se întîlnesc astăzi ca sorbenţi în aproape toate tehnicile cromatografice.

Pentru CL, CG şi CSS, se folosesc în special complecşii: $Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4$; $Co(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4$; $Fe(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4$, în care 4-MePy este 4-metilpiridina.

Întrucît complecşii de Co şi Fe sînt mai puţin stabili decît cei de Ni, aceştia din urmă au fost consideraţi drept compuşi model pentru studierea selectivităţii, capacităţii şi naturii procesului separării cromatografice.

Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 10, 1988, p. 850

Dr. chim. CONSTANTIN LUCA, conf. dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ şi prof. chim. ANGELICA POPA, Institutul Politehnic—Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică

A. *În cromatografia de lichide*

Faza staţionară. Pentru a se obţine un sortiment cromatografic activ, trebuie să se utilizeze un compus de incluziune β-polimorf cu formula β-$Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4G$, unde *G* este un amestec al unei baze piridinice, în principal 4MePy, cu un solvent alifatic. Pentru obţinerea unui sorbent cromatografic eficace, este necesar a se lăsa polimorful α al reţelei gazdă α-$Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4$ sau compusul de incluziune β-$Ni(NCS)_2(4MePy)_4(4MePy)_{0,7}$ pînă la echilibru cu faza mobilă, la un raport constant între masa de sorbent şi volumul fazei mobile. Cîteva reguli de selecţie a compoziţiei fazei mobile şi detalii privind obţinerea sorbenţilor cromatografici se găsesc în lucrările [6, 7].

Un sorbent bazic mult mai utilizat în CL se prepară după cum urmează: 50 cm^3 dintr-o soluţie apoasă de 40% 4-MePy se adaugă sub agitare, timp de trei ore, în 500 cm^3 soluţie apoasă cu compoziţia: 5,94 g $NiCl_2.6H_2O$ şi 10,85 g KSCN. Prin decantare, volumul este redus la 150 cm^3. Peste acest volum se adaugă 10 cm^3 4-MePy pură şi se lasă 48 ore. Precipitatul este filtrat şi uscat la temperatura camerei. În acest fel, se obţine un sorbent foarte permeabil, cu formula β-$Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4.(4MePy)_{0,7}$, a cărui compoziţie poate fi verificată prin titrare.

Fazele staţionare pe bază de complecşi Werner avînd o mare selectivitate, se pot utiliza coloane cromatografice cu dimensiuni reduse. Astfel, pentru faza staţionară descrisă, este suficientă o coloană de sticlă cu diametrul de 4—5 mm şi lungă de 20—60 mm, încărcată cu sorbent cu dimensiunile particulelor de 0,2—10 μm în care se injectează probe cuprinse între 0,2 şi 10 μdm^3.

Faza mobilă în sistemul cu clatraţi este compusă dintr-o soluţie apoasă de solvent organic miscibil cu apa şi metanol, acetonă sau formamidă, o mică cantitate de 4-MePy şi ioni NCS^- şi, dacă este necesar, se adaugă alte baze aromatice sau alţi compuşi aromatici. Introducerea în faza mobilă a 0,1 mol/l ioni NCS^- şi 1 mol/l MePy stopează disocierea complexului şi îi reduce solubilitatea de 10 ori.

Aplicaţii

Rezultate remarcabile s-au obţinut la separarea derivaţilor disubstituiţi ai benzenului, a derivaţilor aromatici policiclici, a izomerilor geometrici, a derivaţilor alifatici etc.

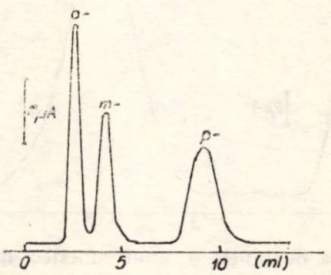


Fig. 1. Curba de eluţie a unui amestec de dinitrobenzeni.
Condiţiile de lucru: coloană cu lungimea de 26 mm şi diametrul interior de 5 mm, încărcată cu clatrat 0,3 g; faza mobilă cu 0,1 mol. dm^{-3} NH_4SCN, 0,2 mol.dm^{-3} 4-MePy; 30% (v/v) metanol în apă; debitul 8 $cm^3.h^{-1}$; detecţie polarografică la potenţial constant — 1,2 V.

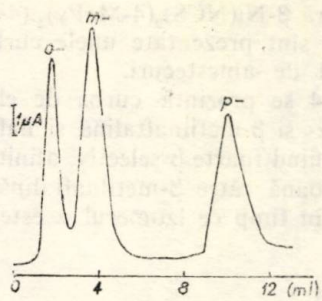


Fig. 2. Curba de eluţie a unui amestec de nitrotolueni.
Condiţiile de lucru: coloană cu lungimea de 26 mm şi diametrul interior de 5 mm, încărcată cu 0,3 g clatrat; faza mobilă cu 0,1 mol.dm^{-3} NH_4SCN, 1 mol.dm^{-3} 4-MePy, 40% (v/v) dimetilformamidă în apă; debitul 8 $cm^3.h^{-1}$, detecţie polarografică la potenţial constant — 1,2 V.

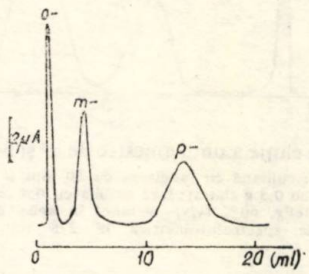


Fig. 3. Curba de eluţie a unui amestec de nitroanisoli.
Condiţiile de lucru: coloană cu lungimea de 20 mm şi diametrul interior de 5 mm, încărcată cu 0,2 g clatrat; faza mobilă cu 0,2 mol.dm^{-3} NH_4SCN, 0,3 moli.dm^{-3} 4-MePy, 50% (v/v) metanol în apă; debitul 10 $cm^3.h^{-1}$; detecţie polarografică la potenţial constant — 1,2 V.

În figurile 1, 2 şi 3 sînt prezentate trei exemple de separare a derivaţilor disubstituiţi ai benzenului: nitrobenzenii, nitrotoluenii şi nitroanisolii [8].

După cum se vede din figurile 1—3, ordinea de eluţie a celor trei grupe de compuşi este aceeaşi, adică orto-, meta- şi para-, neputînd fi corelată cu dipolmomentul acestor compuşi, aflaţi în relaţia: orto > para, pentru dinitrobenzeni; orto < para, pentru nitrotolueni; orto ≃ para, pentru nitroanisoli; şi nici cu natura grupelor funcţionale.

Această ordine de eluţie este specifică cromatografiei de incluziune.

Metoda aceasta permite şi analiza amestecurilor de bromobenzen şi dibromobenzeni cu Br marcat, formaţi prin iradierea cu neutroni a bromobenzenilor [9]. Ordinea de eluţie este aceeaşi ca mai înainte, dar afinitatea bromobenzenilor la sorbent fiind mult mai mare decît cea de la derivaţii nitro-, metoxi- sau metil-, a fost necesară ridicarea puterii de eluţie a fazei mobile prin creşterea concentraţiei de 4-MePy. Datorită selectivităţii mari, metoda a fost utilizată, apoi, în cercetarea capturii de neutroni în acizii bromobenzenici [10] şi pentru cercetarea eliminării termice a ^{82}Br din *p*-dibromobenzen iradiat cu neutroni [11].

Ordinea de eluţie, în cazul derivaţilor trisubstituiţi ai benzenului, nu este la fel de simplă ca aceea de la izomerii disubstituiţi. Pentru fiecare caz în parte, trebuie să se facă analize chimice suplimentare pentru găsirea celei mai potrivite faze mobile şi pentru determinarea ordinei de eluţie a componentelor.

Pentru a ilustra rezultatele remarcabile ale folosirii CL în analiza amestecurilor de derivaţi aromatici policiclici pe coloane cromatografice cu

fază staţionară β-$Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4.(4\text{-}MePy)_{0,7}$, în figurile 4—6 sînt prezentate unele curbe de eluţie pentru astfel de amestecuri.

În figura 4 se prezintă curba de eluţie a unui amestec de α- şi β-metilnaftalină şi naftalină.

Sorbentul fiind foarte β-selectiv, afinitatea umpluturii din coloană către β-metilnaftalină este foarte pronunţată, în timp ce izomerul α este foarte greu reţinut în coloană, fapt ce determină o valoare foarte mare a factorului de selectivitate $\alpha = K_\beta/K_\alpha$. De asemenea, naftalina este mai puternic sorbită pe coloanele cu clatraţi Werner decît naftalina substituită, adică contrar cu comportarea acestora pe sorbenţii cromatografiei clasice.

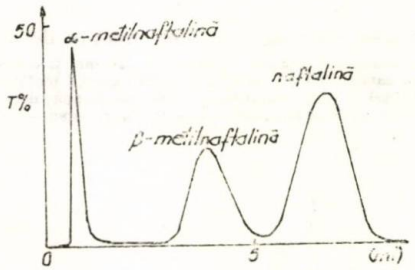


Fig. 4. Curba de eluţie a unui amestec de α- şi β-metilnaftalină.

Condiţiile de lucru: coloană cu lungimea de 30 mm şi diametrul interior de 5 mm, încărcată cu 0,3 g clatrat; faza mobilă cu 0,4 mol.dm^{-3} NH_4SCN, 0,43 mol.dm^{-3} 4-MePy, 60% (v/v) metanol în apă; debitul 7 $cm^3.h^{-1}$; detecţie spectrofotometrică la 278 nm.

Ordinea de eluţie arătată în figura 4 este α-, β-naftalină şi se repetă şi în cazul nitronaftalinelor, a acetilnaftalinelor, a naftolilor, a naftilaminelor, a etilnaftalinelor, a cloronaftalinelor, a bromonaftalinelor, a acizilor naftoici etc.

Exemplele prezentate în figurile 5 şi 6 demonstrează aplicaţiile potenţiale ale sorbenţilor clatraţi la separarea unor hidrocarburi aromatice policiclice.

În figura 5 se arată separarea fenantrenului, a carbazolului şi a antracenului, iar în figura 6, se arată separarea fluorenului şi a acenaftenului.

Se constată că un inel aromatic adiţional slăbeşte sorbţia şi astfel, valorile coeficientului de distribuţie se află în ordinea: tetracen < antracen < naftalină. Totodată, orice substituţie micşorează afinitatea moleculei faţă de sorbentul clatrat. Acest fenomen este independent de natura substituentului.

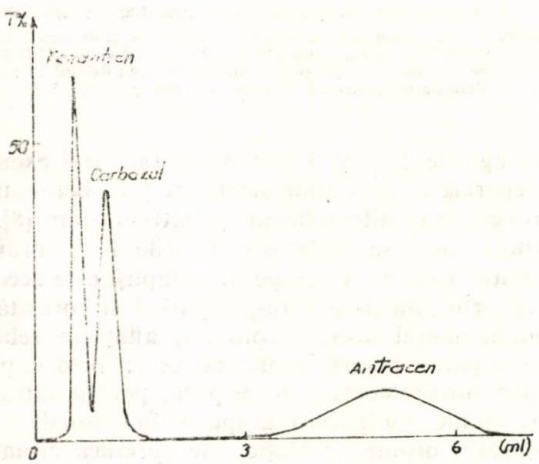


Fig. 5. Curba de eluţie a unui amestec de antracen, carbazol şi fenantren.

Condiţiile de lucru: coloană cu lungimea de 34 mm şi diametrul interior de 5 mm, încărcată cu 0,35 g clatrat; faza mobilă cu 0,4 mol.dm^{-3} NH_4SCN, 0,45 moli dm^{-3} 4-MePy, 75% (v/v) metanol în apă: debitul 6 $ml.h^{-3}$; detecţie spectrofotometrică la $\lambda = 292$ nm pentru fenantren şi carbazol şi 356 nm pentru antracen.

Cromatografice cu β-$Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy_4).(4\text{-}MePy)_{0,7}$ sînt foarte eficace şi la separarea izomerilor geometrici *cis* şi *trans*. Astfel, izomerii geometrici ai azobenzenului prezintă o diferenţă de afinitate atît de mare faţă de acest sorbent încît s-ar putea separa în coloane de numai 13 mm lungime [12], fig. 7.

Cis-trans metilazobenzenii, metoxiazobenzenii şi acizii *p*-nitrocinamici pot fi de asemenea, separaţi în coloane umplute cu clatraţi. Mai mult decît atît, aceste coloane pot separa şi izomerii sin — anti, cu observaţia că izomerii sin şi cis neplanari nu sînt incluşi în reţeaua gazdă în aceeaşi măsură ca izomerii anti şi trans planari. Deşi, în cazul compuşilor alifatici, factorii de selectivitate sînt mai mici decît la compuşii aromatici, ei sînt totuşi suficient de mari pentru asigurarea unei bune separări.

Spre exemplu, rezultate foarte bune s-au obţinut în separarea izomerilor nitrobutanului şi în separarea unui amestec de 8 izomeri nitroalifatici C_1—C_4 [13].

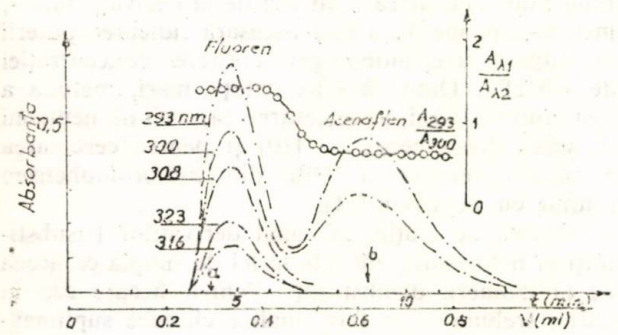


Fig. 6. Curbele de eluţie a unui amestec de fluoren şi acenaften înregistrate prin utilizarea spectrofotometriei rapide de împrăştiere (x-x) curbe măsurate ca absorbanţă la lungime de undă constantă; (0—0) la raportul $A_{293}nm/A_{300}nm$.

Condiţiile de lucru: coloană de lungimea de 30 mm şi diametrul interior de 5 mm; faza mobilă cu 0,4 mol. dm^{-3} NH_4SCN, 0,43 mol.dm^{-3} 4-MePy, 60% (v/v) metanol în apă.

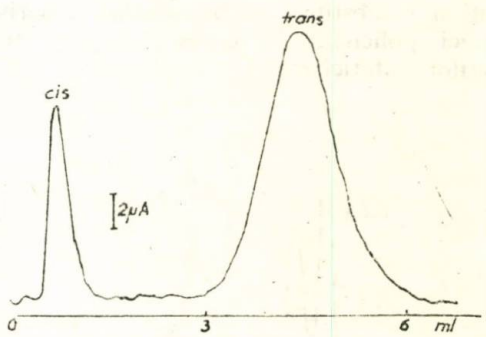


Fig. 7. Curba de eluţie a unui amestec de *cis*-şi *trans*-azobenzeni.

Condiţiile de lucru: coloană cu lungimea de 13 mm şi diametrul interior de 5 mm, încărcată cu 0,14 g clatrat; faza mobilă cu 0,4 mol.dm^{-3} NH_4SCN, 0,45 mol.dm^{-3} 4-MePy, 60% (v/v) dimetilformamidă în apă; detecţie polarografică la potenţial constant — 0,8 V.

În urma cercetărilor de separare a mai multor derivaţi alifatici s-a ajuns la concluzia că molecula ramificată este mai slab sorbită în coloana cu clatraţi. De aici, rezultă că selectivitatea sorbenţilor depinde mai mult de forma decît de volumul moleculei. Totodată, compuşii alifatici de separat pot avea diferite grupe funcţionale şi trebuie să se întrevadă interacţiunea acestora cu complexul gazdă. De exemplu, mediile puternic acide sau bazice descompun complexul $Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4$.

Totuşi, acizii aromatici slabi ca *o*-, *m*- şi *p*-nitrobenzoici, acizii *o*-, *m*- şi *p*-nitrocinamici şi acizii α, β-naftoici au fost separaţi pe coloane cu clatraţi folosind o fază mobilă avînd *p*H cu 1,5—2 unităţi mai mare decît *p*Ka-ul lor [14].

B. *Separări prin CG*

Primele încercări de a aplica MX_2A_4 şi $Ni(NCS)_2$ (α-fenilendiamină)$_4$ în separări CG au fost făcute de B h a t t a c h a r r y a [15, 16], care a găsit că numai compuşii (Fe, Co, $Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4$ prezintă selectivitate în condiţiile CG. S y b i l s k a şi colaboratorii [8], cunoscînd rezultatele lui Lipkowski referitoare la compoziţia şi structura „fazelor active" şi comportarea lor în CL, au făcut încercări de a utiliza compuşii de incluziune ai complexului $Ni(NCS)_2.(4\text{-}MePy)_4$ în CG [17].

Sorbentul folosit în separările CG se deosebeşte puţin de cel folosit la CL. După cum s-a văzut, la CL sorbentul era compusul de incluziune cu formula $\beta\text{-}Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4(4\text{-}MePy)_{0.7}$, compus care, uscat într-un curent de gaz inert, pierde încet moleculele incluse de 4-MePy ducînd la o formă inactivă cromatografic. Pentru evitarea acestui fenomen nedorit, s-a procedat la înlocuirea unora din moleculele incluse de 4-MePy cu molecule de hidrocarbură sau de acid benzoic, obţinîndu-se compuşi de incluziune stabili, în condiţiile CG, la temperatura de 70°C.

Pentru prepararea sorbentului cromatografic, se impregnează un suport inert folosind următoarea metodă: o soluţie în cloroform a compusului de incluziune bazic $\beta\text{-}Ni(NCS)_2(4\text{-}MePy)_4(4\text{-}MePy)_{0.7}$ (0,8 g în 30 ml cloroform) a fost amestecată cu o soluţie de hidrochinonă (0,07 g în 30 ml cloroform şi 6 ml metanol) şi soluţia rezultată a fost turnată peste 14 g celit uscat şi mărunţit cu dimensiunile granulelor cuprinse între 0,125 şi 0,177 mm. Solvenţii au fost, apoi, îndepărtaţi într-un uscător rotativ cu vacuum, la o temperatură pînă la 60°C. Coloana cromatografică cu o astfel de încărcătură se condiţionează 4 h la 60°C, în curent de azot cu debitul de 50 ml/min.

Separările prin CG, folosind faze staţionare pe bază de sorbent preparat cum s-a arătat mai înainte, sînt foarte numeroase şi de cele mai multe ori, cu o selectivitate mult superioară celorlalte sisteme cromatografice cunoscute.

În figurile 8—11 se prezintă cromatogramele unor amestecuri de izomeri şi ale altor compuşi cu proprietăţi foarte apropiate [18].

Alcanii şi cicloalcanii nu sînt sorbiţi aşa puternic ca hidrocarburile aromatice. Sorbentul pare a fi

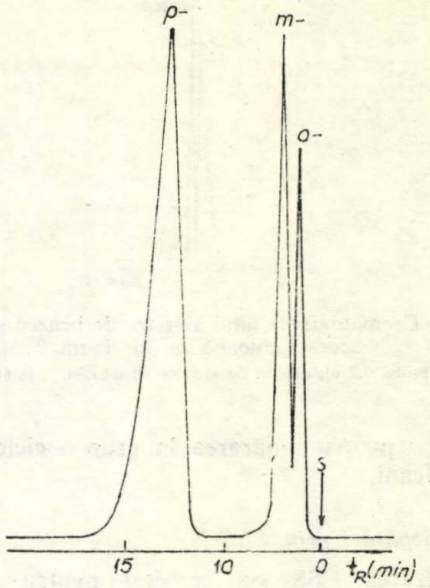


Fig. 8. Cromatograma unui amestec de *o*-, *m*-, *p*-xileni pe o coloană cu o lungime de 1 m încărcată cu Celit impregnat cu $\beta\text{-}Ni(NCS)_2$. $(4\text{-}MePy)_4$ (acid benzoic):
proba de 0,8 ul, debitul de azot de 50 ml.min.$^{-1}$, la 60°C.

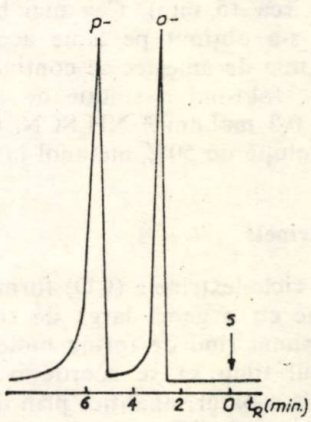


Fig. 9. Cromatograma unui amestec de *o*- şi *p*-dietilbenzeni pe o coloană cu lungimea de 1 m încărcată cu Celit impregnat cu $\beta\text{-}Ni(NCS)_2$. $(4\text{-}MePy)_4$ hidrochinonă):
proba de 0,2 ul, debitul de azot de 45 ml.min.$^{-1}$, la 85°C.

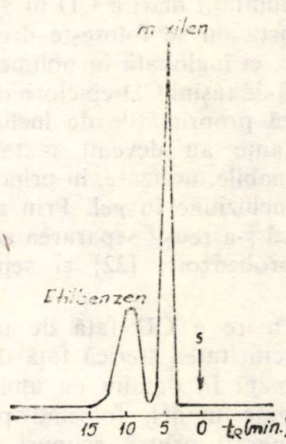


Fig. 10. Cromatograma unui amestec de *m*-xilen şi etilbenzen pe aceeaşi coloană ca în fig. 9:
proba de 0,5 ul, debitul de azot de 20 ml.min.$^{-1}$, la 85°C.

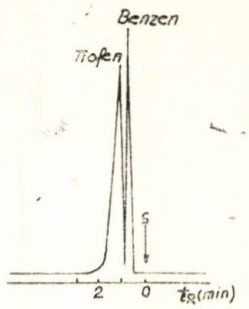


Fig. 11. Cromatograma unui amestec de benzen şi tiofen pe aceeaşi coloană ca în figura 9:
proba 0,2 ul, debitul de azot de 60 ml.min.$^{-1}$, la 80°C.

folositor pentru separarea în grup a cicloalcanilor de *n*-alcani.

C. *Separări prin CSS*

Utilizarea CSS s-a cercetat pentru separarea crezolilor [19]. În acest scop, sorbentul cu formula β-$Ni(NCS)_2(4\text{-MePy})_4(4\text{-MePy})_{0.7}$ şi dimensiunea particulelor de 0,9—1,8 μm s-a preparat aşa cum s-a arătat la CL, numai că ordinea turnării soluţiilor a fost inversă şi procesul de precipitare a fost mai rapid (circa 15 min). Cea mai bună separare a crezolilor s-a obţinut pe lame acoperite cu un strat de 0,2 mm de amestec ce conţine 25% clatrat şi 75% gips, folosind o soluţie de developare cu compoziţia: 0,2 mol.dm^{-3} NH_4SCN, 0,4 mol.dm^{-3} 4-MePy în soluţie de 50% metanol în apă.

2. Ciclodextrinele

Faptul că ciclodextrinele (CD) formează compuşi de incluziune cu o gamă largă de substanţe, care depind în primul rînd de forma moleculei, a făcut ca în ultimul timp să se acorde o mare atenţie folosirii lor la separări analitice prin diferite tehnici cromatografice [20—22].

A. *Cromatografia de lichide*

Proprietăţile de incluziune ale CD, evidente chiar în soluţii apoase, sînt utilizate cu precădere în CL. Datorită solubilităţii mari a CD în apă şi în alcooli inferiori aceasta nu se foloseşte drept fază staţionară ca atare, ci înglobată în polimeri macroporoşi sau sub formă de răşini CD-epiclorhidrină insolubile, care păstrează proprietăţile de incluziune ale CD. Aceste substanţe au devenit materiale cromatografice convenabile, utilizate, în principal, în cromatografia de incluziune în gel. Prin această tehnică cromatografică s-a reuşit separarea acidului benzoic de acizii clorobenzoici [22] şi separarea acizilor nucleici [23].

Afinitatea mare a CD faţă de moleculele aromatice şi specificitatea sterică faţă de izomerii lor, a fost examinată în detaliu cu aminoacizi, consideraţi substanţe model, folosind polimerii ciclodextrinei preparaţi pentru scopuri cromatografice prin polimerizare cu etilenglicol-di(epoxipropil)eter în prezenţă de poliacetat de vinil [24, 25]. Din compararea rezultatelor obţinute pe polimerii de α- şi β-CD în soluţii slab acide (*p*H = 5—6) a rezultat existenţa celor mai mari diferenţe între timpii de reţinere pe gelul de β-CD. Acest polimer s-a găsit a fi cel mai potrivit pentru separarea aminoacizilor aromatici (fenilamină, tirosină, triptofan). De asemenea, aminoacizii aromatici pot fi separaţi de cei alifatici (lisină, alanină).

Rezultatele obţinute pentru aminoacizii aromatici, în special pe polimeri de β-CD, ilustrează că separarea este determinată de incluziune, în timp ce mecanismul de separare a lisinei şi alaninei depinde, în principal, de adsorbţie. Pentru a arăta marea selectivitate a acestui polimer, în figura 12 se prezintă curba de eluţie a unui amestec de aminoacizi.

Polimerii CDP pot fi, de asemenea, folosiţi la separarea racemicului de acid mandelic şi a derivaţilor acestuia [26]. Acest fapt este posibil deoarece polimerul β-CDP formează, preferenţial, compuşi de incluziune cu izomerii L—(+), făcînd posibilă separarea metilesterilor DL ai acidului mandelic, iar polimerul α-CDP are efect opus, legînd preferenţial izomerii D—(—).

β-Amilaza s-a putut separa din albumină prin folosirea unui gel de α-CD-epoxisepharose 6B [27]. Utilizarea ciclodextrinei drept componentă a fazei mobile în cromatografia schimbătoare de ioni a dus la separarea prostaglandinelor E, A şi B, pe o coloană de schimbători de anioni puternic acizi [28].

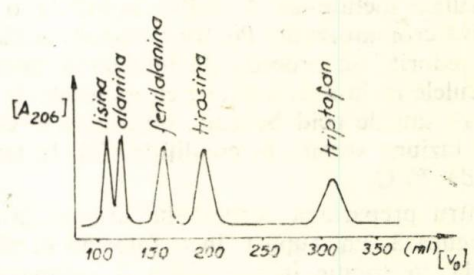


Fig. 12. Curba de eluţie a unui amestec de lisină, alanină, fenil-alanină, tirosină şi triptofan de pe o coloană cu polimer β-CD.

B. *Cromatografie în fază gazoasă*

Ciclodextrinele prezintă selectivitate mare faţă de alcanii liniari şi ramificaţi.

La fel ca şi la alţi compuşi de incluziune, dimensiunile moleculelor joacă un rol predominant; oaspeţii cu molecula foarte mică ca He, Ne, Ar nu sînt reţinuţi în cavităţile β-CD, în timp ce cei cu molecule mai mari Kr, Xe formează compuşi de incluziune [29]. În mod similar, α-CD formează compuşi de incluziune foarte stabili cu O_2, CO_2 şi Cl_2 la presiune înaltă.

Drept faze staţionare în CG, se folosesc ciclodextrine modificate chimic, deoarece acestea prezintă o mare stabilitate termică. Astfel, acetatul de α-, β- şi γ-CD, propionatul, butiratul şi valerianatul de β-CD au o stabilitate termică relativ înaltă

(220—236°C) şi o bună eficienţă de separare pentru diferiţi compuşi polari ca: aldehide, alcooli, esteri şi diesteri [30]. Ciclodextrina metilată a fost folosită ca fază staţionară pe chromosorb W silanizat sau în amestec cu ulei de silicon [31]. Datorită descreşterii polarităţii CD prin metilare, stereoselectivitatea ei se manifestă chiar la separarea alcoolilor. Totodată, grupele metil cauzează o împiedicare sterică a penetrării oaspetelui în cavitatea CD.

Faze staţionare stabile la temperaturi ridicate se obţin prin folosirea de polimeri macroporoşi ce înglobează molecule de CD sau prin depunere de CD pe un suport cromatografic. Răşinile ciclodextrine — poliuretani sînt faze staţionare comparabile cu Amberlitul, Poropakul Q şi Tenaxul GC, dar, datorită selectivităţii lor mult mai mari, pot fi utilizat echiar şi la analiza de urme pentru preconcentrarea substanţelor test. Desigur, aşa cum se vede din tabelul 1, condiţiile de preparare a fazei staţionare afectează proprietăţile lor [32].

Tabelul 1

PROPRIETĂŢILE FIZICE ŞI TIMPII DE REŢINERE PE RĂŞINI CD-POLIURETANI

Proprietatea	Răşina[a]		
	β-HDI-DMF-5,5A	α-HDI-DMF-5,9 A	α-HDI-DMF-13,3 A
Limita de temperatură, °C	200	230	230
Suprafaţa specifică, $m^2.g^{-1}$	170	180	280
Grupe OH reziduale pe molecula de CD	13,5	10,1	0,9
Timpii de reţinere a diferiţilor sorbenţi [b]			
n-Heptan	0,06	0,24	0,33
n-Hexan	0,04	0,16	0,27
Ciclohexan	0,05	0,07	0,12
Benzen	1,0(16,88)[c]	1,0(6,59)[c]	1,0(4,16)[c]
Toluen	1,20	2,73	1,96
Metanol	0,36	0,53	1,06
Etanol	0,78	0,83	1,53
Propanol	1,96	2,03	2,80

Temperatura coloanei, 150°C; lungimea coloanei, 120 sau 180 cm; diametrul interior, 3 mm; gaz purtător, azot cu debitul de 30 ml/min.$^{-1}$; detector cu ionizare de flacără.

a) Răşini obţinut eprin polimerizarea CD cu hexametilendiizocianat (HDI) în N,N-dimetilformamidă (DMF). Precipitant: acetonă (A) (compoziţia iniţială β-CD 10g + 5,5g HDI; α-CD 8,6 + 5,9g HDI; α-CD + 13,3g (HDI).

b) Faţă de benzen = 1

c) Timp real de reţinere, min.

Rezultate interesante s-au obţinut, de asemenea, cu faze staţionare preparate prin introducerea ciclodextrinelor în alte matrici [33].

C. *Ciclodextrinele componente ale fazei mobile în CSS*

Capacitatea ciclodextrinelor de a fixa selectiv molecule a căror formă şi dimensiuni corespund cu cele ale cavităţilor lor a determinat pe unii cercetători [34] să le utilizeze ca adaosuri în faza mobilă apoasă în condiţiile CSS. Procedîndu-se în felul acesta, s-a reuşit să se separe pe foi de poliamidă o varietate mare de compuşi aromatici, de exemplu *o*-, *m*- şi *p*-disubstituiţi şi chiar unii fenoli, nitrili, aniline, acizi benzoici trisubstituiţi, folosind o soluţie apoasă de α-CD [35, 36]. Valorile R_F depind în principal de concentraţia CD în faza mobilă şi pentru izomerii disubstituiţi s-a găsit ordinea:

$$R_F^{p-} \rangle R_F^{m-} \rangle R_F^{o-}$$

3. Ureea şi tioureea

Spre deosebire de complecşii Werner şi de ciclodextrine, gazde cu structuri stabile în absenţa moleculelor oaspete, compuşii de incluziune ai ureei şi tioureei au structura gazdei, stabilă — nu mai în prezenţa moleculei oaspete.

Atît în CG, cît şi în CL, se pot folosi faze staţionare din uree sau tiouree pure, sau din compuşi de incluziune ai acestora cu *n*-alcani.

A. *Utilizarea ureei şi a tioureei în CG*

În CG, ureea şi tioureea se folosesc la prepararea fazelor staţionare, fie prin înglobarea lor pe adsorbanţi cu pori mari, fie drept material de acoperire a unor suporţi cromatografici inerţi [37—40].

Pentru prima variantă, se utilizează silice cu pori mari (Silochrom S-80), iar pentru cea de-a doua variantă, Chromosorb W, cu 10 pînă la 20% uree sau tiouree.

În timp ce faza staţionară din uree pură nu prezintă selectivitate înaltă faţă de diferiţi sorbenţi, fazele staţionare obţinute din suporţi inerţi şi uree au selectivitate mai mare faţă de unele substanţe, incluzînd hidrocarburi alifatice şi aromatice, derivaţii lor halogenaţi, alcooli, eteri, esteri, compuşi carbonilici, amine şi acizi organici, în domeniul de temperatură de la 40 la 120°C.

Experimental, s-a găsit că, la temperaturi mai mari de 120°C, ureea se pierde din coloană, dar este suficient de stabilă termic la temperaturi ale coloanei mai mici de 100°C. Dintre substanţele cu puncte de fierbere similare, ureea şi tioureea diferenţiază pe cele cu hidrogen activ de cele nepolare, de exemplu, separă amestecul de *n*-octan, dimetilheptan şi izopentanol, deşi toate fierb la 130°C.

Aplicaţiile analitice ale acestor faze staţionare sînt numeroase (fig. 13—16).

După cum se vede din figura 13, amestecul de ciclohexan — *n*-hexan se separă în ordine inversă punctelor lor de fierbere, fapt ce atestă că interacţiunea lor cu gazda nu este alta decît incluziunea. Separarea unui amestec de benzen, clorobenzen şi *o*-diclorobenzen (fig. 14), diferă mult pe uree şi tiouree, în special pentru *o*-diclorobenzen, fapt ce poate fi explicat printr-o împiedicare sterică pe uree.

În multe alte aplicaţii analitice uzuale, separarea şi reţinerea substanţelor individuale nu se poate atribui integral formării compuşilor de incluziune; mecanismul separării lor se presupune că depinde de polaritate. Dar, cinetica rapidă în CG şi marea

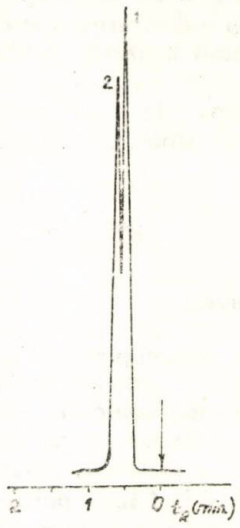


Fig. 13. Cromatograma unui amestec de ciclohexan (1) şi *n*-hexan (2) pe uree depusă pe Chromosorb W la 40°C.

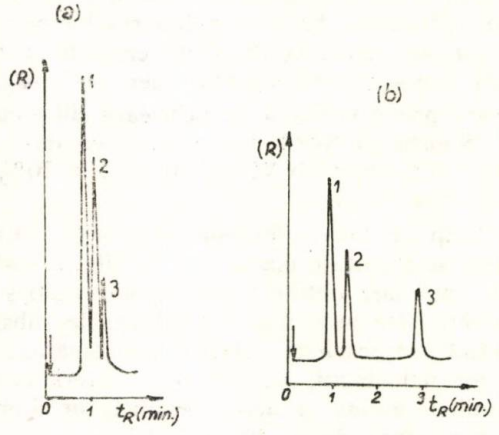


Fig. 14. Cromatogramele unui amestec de benzen (1), clorobenzen (2) şi *o*-diclorbenzen (3) pe uree (*a*) şi tiouree (*b*) depuse pe chromosorb W la 70°C.

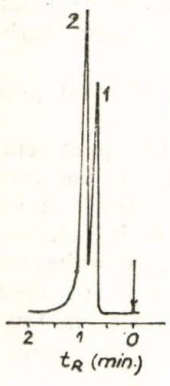


Fig. 15. Cromatograma unui amestec de izopropanol (*1*) şi t-butanol (*2*) pe uree depusă pe Cromosorb W, la 70°C.

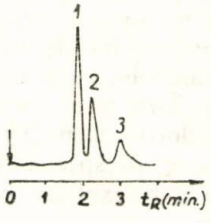


Fig. 16. Cromatograma unui amestec de butanoli pe uree depusă pe Chromosorb W, la 80°C;
sec-butanol (*1*), izobutanol (*2*) şi *n*-butanol (*3*).

simetrie a picurilor atestă avantajele ambelor feluri de coloane.

Importanţa practică a acestui fapt poate fi ilustrată prin exemplele din figurile 15 şi 16.

Figura 15 arată că separarea dificilă a izopropanolului (p.f. 82,3°C), de *t*-butanol (p.f. 82,4°C), se poate realiza cu succes pe uree, la 70°C, iar figura 16 arată că un amestec de butanoli poate fi separat pe uree, la 80°C, în patru minute.

Desigur că este posibil să se efectueze şi alte analize de interes pentru protecţia mediului înconjurător şi a sănătăţii oamenilor.

B. *Utilizarea compuşilor de incluziune uree — n-alcani în CG*

În scopuri cromatografice, se folosesc compuşii de incluziune ai ureei cu *n*-alcani C_8—C_{16}. Ei se obţin prin amestecarea ureei cu exces de alcani în amestec cu benzen, timp de 24 h. Coloanele cromatografice cu aceste faze staţionare sînt confecţionate din tuburi de sticlă cu lungimea de 1,4 m şi diametrul interior de 4 mm. Pentru a vedea în ce măsură aceşti compuşi de incluziune reţin unele hidrocarburi în raport cu ureea pură, în tabelele 2 şi 3 se prezintă volumele specifice de reţinere a unor hidrocarburi. Volumul specific de reţinere pe uree s-a notat cu V_{su}, iar cel de reţinere pe aduct cu V_{sa}.

Rapoartele V_{sa}/V_{su} din tabelele 2 şi 3 arată că reţinerea alcanilor este mult influenţată de natura adsorbantului. De exemplu, *n*-butanul este eluat după 3-metilpentan (tabelul 3), cu toate că acesta din urmă are temperatura de fierbere mult mai mare, iar volumul de reţinere a *n*-butanului pe compusul de incluziune uree — *n*-octan este de 26,3 ori mai mare decît cel obţinut pe uree pură.

La folosirea coloanelor cromatografice, pe compuşi de incluziune uree — *n*-alcani, la diferite temperaturi, trebuie să se aibă în vedere că modificarea temperaturii poate determina inversarea ordinei eluţiei unor componente, aşa cum se vede din datele prezentate în tabelul 4.

Cromatograma prezentată în figura 17, referitoare la separarea unui amestec de 2,3-dimetilbutan şi *n*-pentan, arată că ordinea de eluţie este inversă în raport cu punctele de fierbere (58 respectiv 36,1°C). De asemnea, picul componentului

Tabelul 2

VOLUMUL SPECIFIC DE REŢINERE A UNOR HIDROCARBURI PE COLOANE CU UREE ŞI CU COMPUS DE INCLUZIUNE UREE-*n*-OCTAN (TEMPERATURA COLOANEI —23°C)

Hidrocarbura	Punct de fierbere, °C	V_{sa}	V_{su}	V_{sa}/V_{su}
2, 2-Dimetilbutan	49,7	0,427	0,437	0,98
2, 3-Dimetilbutan	58,0	0,541	0,548	0,99
3-Metilpentan	63,2	1,11	0,635	1,75
n-Butan	—0,5	2,42	0,092	26,3
2-Metilpentan	60,2	2,64	0,632	4,18

Tabelul 3

RAPOARTELE VOLUMELOR SPECIFICE DE REȚINERE A UNOR HIDROCARBURI PE COMPUȘII DE INCLUZIUNE AI UREEI CU *n*-DECAN, *n*-DODECAN, *n*-TETRADECAN ȘI *n*-HEXADECAN FAȚĂ DE UREEA PURĂ, V_{sa}/V_{su} (TEMPERATURA COLOANEI – 26°C)

Hidrocarbura	*n*-C_{10}	n-C_{12}	n-C_{14}	n-C_{16}
n-Butan	3,85	1,71	1,10	1,02
n-Pentan	10,00	2,62	1,42	1,08
2, 2-Dimetilbutan	1,94	0,95	0,97	0,97
2, 3-Dimetilbutan	0,97	0,98	1,00	0,97
3-Metilpentan	1,11	1,04	1,02	1,01
2-Metilpentan	1,38	1,12	1,06	1,03
n-Hexan	—	5,93	2,62	1,46
2, 2, 3-Trimetilbutan	0,98	0,98	1,00	0,96
2, 3-Dimetilpentan	1,05	1,03	1,05	1,02
2, 4-Dimetilpentan	1,08	1,05	1,02	1,03
3-Metilhexan	1,34	1,14	1,05	1,02
2-Metilhexan	2,67	1,46	1,13	1,06
n-Heptan	—	—	3,52	1,93
2, 2, 4-Trimetilpentan	1,01	1,03	0,99	1,02
2, 2, 3-Trimetilpentan	1,00	1,04	1,01	1,01
2, 3, 3-Trimetilpentan	0,98	1,00	1,01	0,98
2, 3, 4-Trimetilpentan	0,99	1,01	1,00	0,99
2, 2-Dimetilhexan	1,13	1,07	1,02	1,02
2, 5-Dimetilhexan	1,11	1,09	1,01	1,00
2, 4-Dimetilhexan	1,09	1,04	1,07	1,01
2, 3-Dimetilhexan	1,08	1,07	1,03	1,01
3, 4-Dimetilhexan	1,04	1,02	1,01	1,01
3, 3-Dimetilhexan	1,04	1,04	1,02	1,01
3-Etilhexan	1,04	1,02	1,01	1,00
4-Metilheptan	1,44	1,19	1,09	1,04
3-Metilheptan	2,26	1,46	1,19	1,08
2-Metilheptan	—	2,24	1,53	1,16

Tabelul 4

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA ORDINEI DE ELUȚIE *n*-HEXANULUI ÎNTR-O COLOANĂ CU COMPUSUL DE INCLUZIUNE UREE – *n*-DODECAN

Ordinea eluției	Temperatura, °C			
	26	30	35	40
1	2,5-Dimetilhexan (I)	I	I	I
2	*n*-Hexan	II	II	II
3	3-Etilhexan (II)	*n*-Hexan	III	III
4	4-Metilheptan (III)	III	*n*-Hexan	IV
5	3-Metilheptan (IV)	IV	IV	*n*-Hexan
6	2-Metilheptan (V)	V	V	V

inactiv este ascuțit, iar al *n*-alcanului este afectat de caracterul de difuziune a procesului de sorbție (incluziune). Picurile lărgite și cu coadă nu sînt de dorit în aplicațiile analitice. Evitarea lor poate fi făcută prin saturarea gazului purtător cu *n*-alcani apropiați.

Faza staționară uree — *n*-octan separă foarte bine izomerii C_8, 4-metilheptan și 2-metilheptan, care au puncte de fierbere identice, dacă gazul purtător este saturat cu vapori de *n*-octan (fig. 18).

Separarea unui amestec de alcani și izoalcani pe aceeași fază staționară arată că izoalcanii sînt eluați înaintea *n*-hexanului (fig. 19).

Exemple de separări cromatografice prezentate în figurile 17—19 arată că fazele staționare pe bază de compuși de incluziune uree — *n*-alcani pot servi la verificarea purității *n*-alcanilor, deoarece impuritățile prezente chiar în cantități extrem de mici vor fi detectate prin picuri ascuțite ce preced componentul principal.

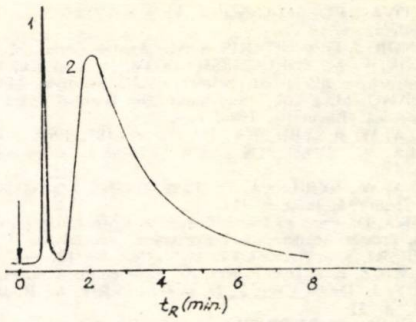


Fig. 17. Cromatograma unui amestec de 2,3-dimetilbutan (*1*) și n-pentan (*2*) pe o coloană cu compusul de incluziune uree-*n*-decan la temperatura de 26°C.

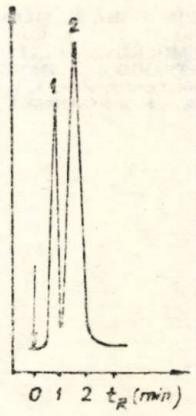


Fig. 18. Cromatograma unui amestec de 4-metilheptan (*1*) și 2-metilhepan (*2*) la 51°C:
Faza staționară, compusul de incluziune uree-*n*-octan; faza mobilă, azot saturat cu vapori de octan.

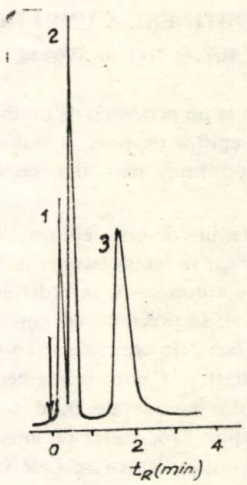


Fig. 19. Cromatograma unui amestec de 2, 2, 3-trimetilbutan (*1*), 2, 2, 5-trimetilhexan (*2*) și *n*-hexan în aceleași condiții ca în figura 18.

Bibliografie

1. SMOLKOVA-KEULEMANSOVA, E. şi KRYSL., S., J. Chromatogr., **184**, 1980, p. 347.
2. O'CONNOR, J. G. şi NORRIS, S. M., Analyt. Chem. **32**, 1960, p. 701.
3. SOKOLOV, V. A., TOROCHESHNIKOV, N. S. şi KELTSEV, N. V., „Moleculyarnyie sita i ikh primeneniye", Khimya, Moscova, 1964.
4. CRUCEANU, M. şi col., „Site moleculare zeolitice", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986, cap. 7.
5. KEMULA, W. şi SYBILSKA, D., Nature, **185**, 1960, p. 237.
6. KEMULA, W., SYBILSKA şi KWIECINSKA, Roczniki Chem., **39**, 1965, p. 1101.
7. KEMULA, W., SYBILSKA, D., LIPKOWSKI, J. şi DUSZCZYK, K., Pol. J. Chem. **54**, 1980, p. 317.
8. SYBILSKA, D., Proc. VI Intern. Symp. on Chromatography and Electrophoresis, Presses Academique Europiennes, Brussels, 1971, p. 212.
9. SIEKIERSKI, S. şi NARBUTT, J., Nukleonika, **12**, 1967, p. 487.
10. SAWLEWICZ, K. şi HALPERN, A., Radiochim. Acta, **11**, 1969, p. 86.
11. NARBUT, J., DANCEWICZ, D. şi HALPERN, A., Radiochim. Acta, **7**, 1967, p. 55.
12. KEMULA, W., BORKOWSKA, Z. şi SYBILSKA, D., Monatsh. Chem., **103**, 1972, p. 860.
13. KEMULA, W. şi SYBILSKA, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **27**, 1961, p. 37.
14. KEMULA, W., SYBILSKA, D. şi LIPKOWSCHI J., J. Chromatogr., **218**, 1981, p. 465.
15. BHATTACHARYYA, A. C., J. Chromatogr., 41, 1969, p. 446.
16. BHATTACHARYYA, A. C. şi BHATTACHARJEE, A., Anal. Chem., **41**, 1969, p. 2055.
17. SYBILSKA, D., MALINOWSKA, K., SIEKIERSKA, M. şi BYLINA, J., Chem. Anal. (Warsaw), **17**, 1972, p. 1031.
18. SYBILSKA, D. şi SMOLKOVA-KEULEMANSOVA, E., „Inclusion Compounds", (Ed.) ATWOOD, L. J., DAVIES, D.E.J. şi MAC NICOL, D. D., Academic Press, Londra, 1984, 3, p. 173.
19. WERNER-ZAMOJSKA, F. şi KINOWSKI, A., Chem. Anal. (Warsaw), **18**, 1973, p. 299.
20. SMOLKOVA-KEULEMANOVA, E., J. Chromatogr., **251**, 1982, p. 17.
21. SZEJTLI, J., FENYVESI, E. şi ZSADON, B., Stärke, **30**, 1978, p. 127.
22. WIEDENHOF, H., Stärke, **21**, 1969, p. 163.
23. HOFFMAN, J. L., J. Macromol. Sci. Chem., **7**, 1973, p. 1147.
24. ZSADON, B., SZILASI, M., OTTA, K.H., TÜDÖS, F., FENYVESI, E. şi SZEJTLI, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **100**, 1979, p. 265.
25. ZSADON, B., SZILASI, M., TÜDÖS, F., FENYVESI, E. şi SZEJTLI, J., Stärke, **31**, 1979, p. 11.
26. HARADA, A., FURUKE, M., şi NOZAKURA, S. I., J. Polym. Sci., **16**, 1978, p. 189.
27. THOMA, A. J., KASHLAND, E. D., RUSCICA, J. şi BALDWIN, R., Biochem. Biophys. Res. Commun, **12**, 1963, p. 184.
28. INABA, K., IKEDA, K., HIRAYAMA, F. şi UEKAMA, K., J. Pharm. Sci., **66**, 1977, p. 706.
29. CRAMER, F. şi HENGLEIN, F.M., Chem. Ber., **90**, 1957, p. 2572.
30. SCHLENK, H. şi SAND, M. D., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 1529, 1676.
31. CASU, B., REGGIANI, M. şi SANDERSON, G. R., Carbohydr. Res., **76**, 1979, p. 59.
32. MIZOBUCHI, Y., TANAKA, M. şi SHONO, T., J. Chromatogr., **194**, 1980, p. 153.
33. KOSCIELSKI, T., SYBILSKA, D., FELTL, L. şi SMOLKOVA-KEULEMANOSOVA, E., J. Chromatogr., **286**, 1984, p. 23.
34. HINZE, W. L., Sep. Purif. Methods, **10**, 1981, p. 159.
35. BUCKERT, W. G., OWENSBY, C. N. şi HINZE, W. L., J. Liq. Chromatogr. **4**, 1981, p. 1065.
36. HINZE, W. L. şi ARMSTRONG, D. W., Anal. Lett. **13**, 1980, p. 1093.
37. SMOLKOVA, E., FELTL, L. şi VSETECKA, J., J. Chromatogr., **148**, 1978, p. 3.
38. SMOLKOVA, E., FELTL, L. şi VSETECKA, J., Chromatographia, **12**, 1979, p. 5.
39. LUCA, C. şi POPA, A., Rev. Roumaine Chim., **21**, nr. 2, 1976, p. 231.
40. GEORGESCU, M., IORDACHE, I., LIPKOVICS, R. şi NEAGOE, M., Rev. chim., (Bucureşti) **25**, 1974, nr. 12, p. 1030.

Intrat în redacţie: 10.III.1989

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI HORMON PINEAL

Brevet RO nr. 96944

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui hormon pineal, din glanda epifiză de porc, avînd acţiune inhibitoare asupra glandei hipofizare, mai ales pe linia gonadotropă şi prolactinică.

Conform procedeului descris, epifiza de porc se extrage cu acid acetic 2,5‰, la temperatura de 90°C, timp de 90 min, se filtrează, se atomizează, se redizolvă principiul activ în acid acetic glacial, se precipită cu amestec eter de petroleter etilic şi se purifică prln cromatografie. În vederea obţinerii unei înalte purităţi şi a unui randament mărit, produsul atomizat obţinut din epifiză de porc se tratează cu acid acetic 0,2% ce conţine 57% sulfat de amoniu într-un raport de 6—8:150 g/v, iar purificarea se face într-o singură fază prin cromatografiere prin Sephadex G-10.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţine un produs cu înaltă puritate;

— se obţine un randament de 10 ori mai mare decît prin aplicarea procedeului cunoscut la stadiul tehnicii.

Cerere de brevet nr. 126305
Data înregistrării: 30.12.86
Data publicării: 10.04.89
Int.Cl.[4]: A61K35/55; A61K37/32
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti.

PROCEDEU DE NICHELARE LUCIOASĂ

Brevet RO nr. 96709

Invenţia se referă la un procedeu de nichelare lucioasă în băi de tip Watts, cu agenţi de luciu.

Baia de nichelare este formată din 280—320 g/l sulfat de nichel, 40—60 g/l clorură d nichel, 35—45 g/l acid boric, 2—3 ml/l dintr-un agent de luciu nivelator pe bază de vinilsulfonat de sodiu, butindiol, etilenglicol propileter, un ester al gelatinei cu etilenglicol, cărbune activ, 2—4 ml/l dintr-un agent purtător de luciu pe bază de zaharină sodică, 1—2 ml/l dintr-un agent de umectare pe bază de lauril eter sulfonat; procesul de nichelare este condus la o temperatură de 35—65°C, cu o densitate de curent de 3—8 A/dm² şi la un pH=3,8—4,6.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— acţiune nivelatoare pronunţată, care asigură un luciu evident şi la grosimi mici ale stratului de acoperire chiar pe suprafeţe neşlefuite;

— straturile de acoperire au o aderenţă foarte bună;

— acţiune în profunzime, care permite nichelarea perfectă a găurilor şi golurilor;

— foloseşte un electrolit netoxic.

Cerere de brevet nr. 127053
Data înregistrării: 16.02.87
Data publicării: 21.02.87
Int.Cl.[4]: C25D3/12
Titular: Întreprinderea de Medicamente şi Coloranţi „Sintofarm", Bucureşti

ANDREI F. DĂNEŢ
MARIA POPESCU

Determinarea spectrofotometrică prin extracţie a mercurului cu rodamina B

CZ.: 543.42.062:546.49

Se prezintă un studiu al determinării spectrofotometrice a mercurului pe baza extracţiei bromocomplexului său, sub formă de pereche ionică, cu rodamină B în amestec de toluen — acetat de etil. S-a determinat influenţa acidităţii fazei apoase, a concentraţiei ionilor de bromură, a concentraţiei reactivului a timpului de agitare şi a concentraţiei de acetat de etil în toluen, asupra extracţiei mercurului. Prin metoda propusă, mercurul poate fi determinat în domeniul 0,05—2,0 μg/ml, absorbtivitatea molară fiind de 1,5—10^5 l mol^{-1} cm^{-1}. S-a propus o formulă pentru perechea ionică, din determinarea raportului de combinare reactiv/Hg(II) şi ţinînd seama de speciile sub forma cărora se găseşte mercurul (II) şi reactivul, în faza apoasă.

The study of the spectrophotometrical determination of the mercury by the extraction of its bromine complex, as a ion pair, with rhodamine B in a mixture of toluene-ethyl acetate is presented. The influence of the acidity of the aqueous phase, of the concentration of the bromide ions, of the reagent concentration, of the stirring time and of the ethyl acetate concentration in the toluene, on the mercury extraction has been determined. By the above given method, the mercury may be determined in the range of 0.05—2.0 μg/ml, the molar absorptivity being of 1.5—10^5 l mol^{-1} cm^{-1}. A formula for the ion pair has been proposed based on the determination of the reagent/Hg (II) combination ratio and taking into account the mercury (II) species and the types of aqueous reagent.

Описано изучение спектрофотометрического определения ртути на основе экстракции её бромкомплекса, в виде ионной пары, с родамином Б в смеси толуол — этилацетат. Определено влияние кислотности водной фазы, концентрации ионов бромида, концентрации реактива, времени перемешивания и концентрации этилацетата в толуоле на извлечение ртути. При помощи предлагаемого метода можно определять ртуть в области 0,05—2,0 μг/мл, причём молярная абсорбтивность равна 1,5.10^5 л $моль^{-1}$ $см^{-1}$. На основе определения соотношения комбинирования реактив/Hg (II) предложена формула ионной пары с учётом вида специй, в которых находятся в водной фазе ртуть (II) и реактив.

Toxicitatea deosebită a mercurului şi a compuşilor săi, creşterea continuă a cantităţii sale în mediul ambiant, precum şi proprietatea sa de a se concentra printr-o serie de lanţuri trofice în organismele vii [1, 2], au impulsionat în ultimele decenii cercetările privind stabilirea de noi metode de analiză a acestui element.

Deşi determinarea mercurului prin absorbţie atomică fără flacără este, probabil, cea mai comodă metodă de determinare, caracterizîndu-se în plus printr-o sensibilitate şi selectivitate foarte bune [3—5], totuşi îşi păstrează interesul şi alte metode de dozare a acestui element, cum ar fi cele bazate pe utilizarea reactivilor organici, un mare avantaj al acestor metode constituindu-l aparatura mai simplă necesară pentru efectuarea determinărilor.

Dintre reactivii organici propuşi pentru dozarea mercurului cei mai numeroşi formează complecşi cu acest element; o parte, însă, formează compuşi de asociere ionică cu complecşi anionici ai mercurului cu liganzi anorganici (de obicei, ioni de bromură şi iodură). Din această ultimă categorie fac parte unii coloranţi organici bazici care au fost propuşi pentru determinarea mercurului, cum ar fi: verde briliant [6], verde de metil [7], cristal violet [8], pironină G [9], verdele lui Bindschedler [10], rodamină 6 G [11], metil violet, astrafloxin FF, cristal violet [12] etc. Toţi aceşti reactivi au fost propuşi pentru determinări spectrofotometrice, pentru determinări fluorimetrice fiin propuşi: pironina G [13], rodamina B [14], rodami a S [15] etc. Determina-

Dr. chim. ANDREI F. DĂNEŢ, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. MARIA POPESCU, Institutul de Construcţii — Bucureşti. Facultatea de Hidrotehnică, Drumuri, Căi Ferate.

rea mercurului sub formă de compuşi de asociere ionică cu coloranţi organici bazici prezintă o mare sensibilitate, ce este conferită de absorbtivitatea molară mare a colorantului, dar selectivitatea este destul de redusă. Pentru a mări slectivitatea determinării mercurului, prin metoda propusă în această lucrare, se consideră că este foarte utilă separarea acestuia din proba de analizat în modul prezentat în lucrarea [3].

Partea experimentală

Reactivi şi aparate

Toţi reactivii utilizaţi au fost de puritate analitică.

— soluţie-etalon de mercur (II) cu titrul de 1000 μg Hg/ml, obţinută prin dizolvarea cantităţii necesare de clorură de mercur în apă distilată;

— soluţie de lucru cu titrul de 10 μg Hg/ml, obţinută prin diluarea soluţiei-etalon. Datorită instabilităţii soluţiilor diluate de mercur în timp, această soluţie se prepară la începutul fiecărei zile de lucru;

— soluţie de acid sulfuric 10 N;

— soluţie de bromură de potasiu 0,20 M în apă distilată;

— soluţie de rodamină B 0,02% în apă distilată.

Spectrele de absorbţie au fost trasate cu aparatul Specord UV VIS, iar determinările la lungime de undă fixă au fost efectuate cu aparatul VSU 2G, ambele aparate fiind produse de firma Carl Zeiss Jena. În toate cazurile au fost utilizate celule de 1 cm.

Mod de lucru

În cilindri gradaţi cu dop cu şlif de 50 ml se introduc: proba de mercur, 1 ml soluţie de bromură de potasiu 0,20 M, 1 ml acid sulfuric 10 N şi 2 ml soluţie de reactiv 0,02%. Probele se aduc la 10 ml cu apă distilată. Se adaugă apoi 10 ml soluţie de acetat de etil 25% (v/v) în toluen. Se agită 40—60 s. După 20 min se ia cu o pipetă uscată un volum din faza organică, care se introduce în celula spectrofotometrului şi i se determină absorbanţa la 564 nm.

Rezultate şi discuţii

În figura 1 se prezintă spectrele de absorbţie, în funcţie de aciditatea fazei apoase, ale unor soluţii preparate aşa cum s-a arătat şi care conţin reactivul (fig. 1, *a*) şi compusul de asociere ionică al mercurului (fig. 1, *b*). Toate spectrele au fost trasate faţă de apă distilată. Compusul de asociere ionică a mercurului are un spectru de absorbţie foarte asemănător, practic identic cu cel al reactivului, ceea ce este caracteristic pentru astfel de compuşi.

Din figura 1 se poate constata că o creştere a acidităţii fazei apoase determină o scădere accentuată a extracţiei reactivului în faza organică şi într-o mult mai mică măsură a compusului de asociere ionică al mercurului. Scăderea absorbanţelor (fig. 1, *b*) se datoreşte, în primul rînd, micşorării extracţiei reactivului. În continuare toate determinările au fost efectuate la o aciditate de 1 N acid sulfuric. Se poate lucra şi la aciditaţi mai mari, cu o scădere

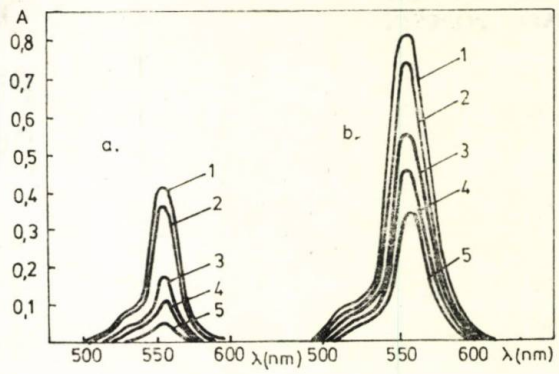


Fig. 1. Influenţa acidităţii asupra extracţiei reactivului, (a şi a compusului de asociere ionică al mercurului cu rodamină B) (*b*). Concentraţia iniţială a mercurului (II) în faza apoasă $2{,}5.10^{-6}$ M şi a reactivului $8{,}4.10^{-5}$ M:
1) 0,5; *2*) 1,0; *3*) 1,5; *4*) 2,0; *5*) 3,0 N H_2SO_4.

foarte redusă a sensibilităţii, determinările făcîndu-se faţă de o probă de comparaţie.

În figura 2 se prezintă variaţia absorbanţei reactivului (curba *a*) şi a compusului de asociere ionică al mercurului (curba *b*), extraşi în faza organică, în funcţie de procentul de acetat de etil în toluen. S-a lucrat aşa cum s-a arătat la modul de lucru şi pentru o concentraţie iniţială a mercurului în faza apoasă de 0,5 μg/ml.

Din figura 2 se poate constata că o creştere a concentraţiei de acetat de etil în faza organică determină o creştere accentuată a extracţiei compusului de asociere ionică al mercurului, mai mare decît a reactivului, pînă la o concentraţie de aproximativ 20%. La mărirea în continuare a concentraţiei acetatului de etil în toluen, creşterea absorbanţei se datoreşte numai extracţiei suplimentare a reactivului sau stabilizării unei forme colorate a reactivului în faza organică, curbele 1 şi 2 devenind paralele. Extracţia reactivului liber în faza organică nu este indicată, determinînd valori mari ale absorbanţei pentru proba de comparaţie. Din

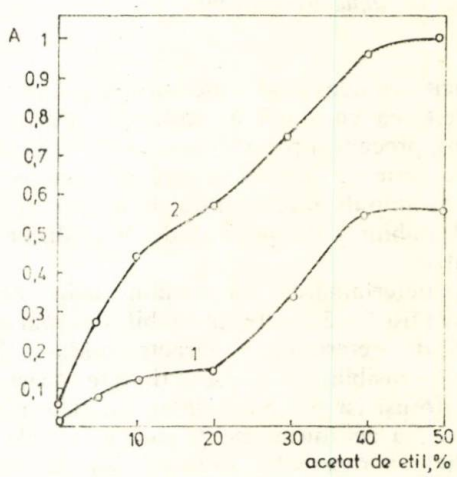


Fig. 2. Influenţa concentraţiei acetatului de etil în toluen asupra extracţiei reactivului (*1*) şi a compusului de asociere ionică cu mercurul (II) (*2*). Concentraţia iniţială a reactivului în faza apoasă $8{,}4.10^{-5}$ M şi a mercurului (II) $2{,}5.10^{-6}$M.

acest motiv, extracţiile au fost făcute în continuare cu o fază organică ce conţine 25% acetat de etil în toluen.

În figura 3 se prezintă influenţa concentraţiei ionilor de bromură asupra extracţiei compusului de asociere ionică al mercurului. Se poate constata că absorbanţa are o valoare maximă pentru o concentraţie a ionilor de bromură cuprinsă între $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ şi $6 \cdot 10^{-3}$ M. În continuare, s-a lucrat la o concentraţie de $2 \cdot 10^{-2}$ M bromură de potasiu.

Echilibrul de repartiţie a mercurului între cele două faze se atinge repede, absorbanţa fazei organice rămînînd practic constantă după un timp de agitare de 10—15 s. Totuşi, toate determinările au fost făcute la un timp de agitare de 50—60 s. Compusul de asociere ionică al mercurului extras în faza organică este stabil, absorbanţa soluţiei rămînînd practic constantă mai mult de 30 min.

Pentru extracţia practic cantitativă a mercurului în limitele de concentraţie studiate este suficientă o cantitate de 2 ml reactiv 0,02%, o cantitate mai mare determinînd o creştere accentuată a absorbanţei probei de comparaţie.

Respectînd modul de lucru dat, se obţine o dependenţă liniară între absorbanţa fazei organice şi concentraţia de mercur (se respectă, deci, legea Lambert-Beer) în limitele a 0,05—2,0 μg/ml. Absorbtivitatea molară are valoarea $1{,}5 \cdot 10^5$ l $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

La determinarea mercurului prin metoda propusă prezintă interferenţe ionii: Cd^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}, Au^{3+}, Sb^{5+}, precum şi alţi ioni ce pot forma compuşi de asociere ionică cu reactivul sau ioni ce complexează sau precipită mercurul (II), cum ar fi: CN^-, I^-, EDTA, S^{2-} etc. Toate aceste interferenţe pot fi eliminate dacă se efectuează mai întîi o separare a mercurului din proba de analizat prin reducere la stare elementară, antrenarea cu un curent de aer a vaporilor de mercur şi reţinerea lor într-o soluţie absorbantă bromurantă, din care, după ajustarea condiţiilor de reacţie, mercurul se determină cu rodamină B. Metoda de separare este expusă în lucrarea [3].

Determinarea compoziţiei compusului sub forma căruia se extrage mercurul în faza organică s-a

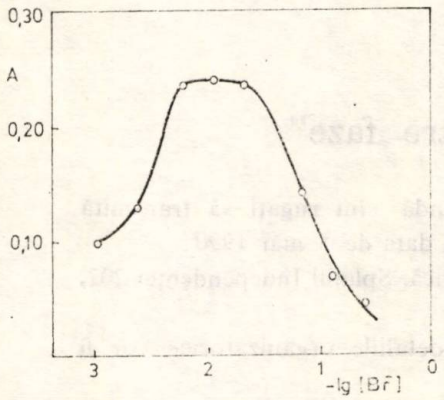


Fig. 3. Influenţa concentraţiei ionilor de Br^- asupra absorbanţei compusului de asociere ionică extras în faza organică. Concentraţia de mercur în faza apoasă 0,4 μg/ml.

făcut aplicîndu-se metoda variaţiilor continue, obţinîndu-se raportul rodamină B/Hg(II) de 1/1. În faza apoasă din care se face extracţia, mercurul poate fi prezent sub forma speciilor Hg^{2+}, $HgBr^+$, $HgBr_2$, $HgBr_3^-$, $HgBr_4^{2-}$. Pe baza constantelor de stabilitate ale acestor complecşi [16], s-au calculat gradele de formare a diferitelor specii. Acestea sînt prezentate în figura 4.

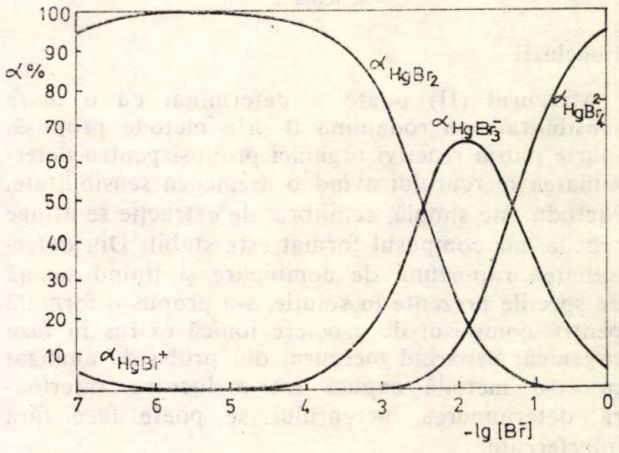
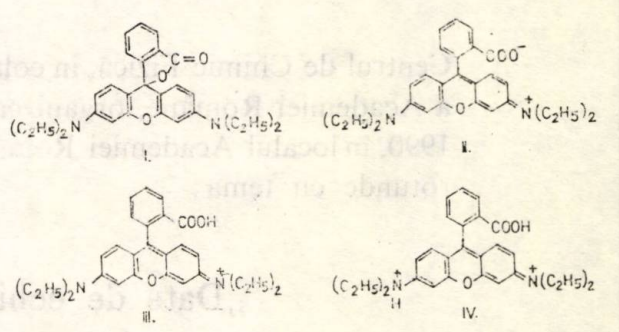


Fig. 4. Gradele de formare a brom-complecşilor (II) în funcţie de concentraţia ionilor de bromură.

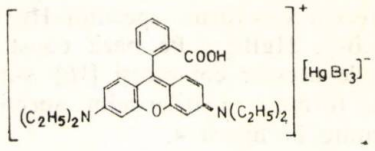
Corelînd datele experimentale prezentate în figura 3 cu cele din figura 4 se poate constata că extracţia mercurului este maximă pentru un domeniu al concentraţiei ionilor de bromură, în care predominantă în soluţia apoasă este specia $HgBr_3^-$. Se poate, deci, trage concluzia că mercurul se extrage sub forma acestei specii. În faza apoasă, rodamina B poate fi prezentă în mai multe forme, în funcţie de aciditatea acesteia. În domeniul de $pH = 4—13$ sînt prezente formele lactonică (I) şi de amfion (II). În domeniul de $pH = 3—1$ este preponderentă specia protonată (III) şi, în domeniul 0 la —1, forma (IV) [17]: Forma lactonică este incoloră,



Schema 1

formele (II) şi (III) sînt intens colorate, avînd spectre şi absorbtivităţi molare foarte apropiate. În toluen, rodamina B este extrasă numai sub formă lactonică. Ţinînd seama de specia predominantă sub forma căreia se găseşte mercurul, de speciile sub forma cărora se găseşte rodamina B în faza apoasă în condiţiile modului de lucru dat, precum şi de raportul de combinare reactiv/Hg(II),

se poate trage concluzia că mercurul se extrage sub forma perechii ionice cu formula:



Schema 2.

Concluzii

Mercurul (II) poate fi determinat cu o mare sensibilitate cu rodamină B prin metoda propusă, foarte puţini reactivi organici propuşi pentru determinarea mercurului avînd o asemenea sensibilitate. Metoda este simplă, echilibrul de extracţie se atinge repede, iar compusul format este stabil. Din determinarea raportului de combinare şi ţinînd seamă de speciile prezente în soluţie, s-a propus o formulă pentru compusul de asociere ionică extras în faza organică. Separînd mercurul din proba de analizat printr-o metodă expusă într-o lucrare anterioară, determinarea mercurului se poate face fără interferenţe.

Bibliografie

1. HARTUNG, R. şi DINMAN, B. D., „Environmental Mercury Contamination", Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, 1972.
2. D'ITRI, P. A. şi D'Itri, F. M., „Mercury Contamination: A Human Tragedy", Wiley, New York, 1977.
3. LUCA, C., DĂNEŢ, A. F. şi RADU, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **36**, 1985, p. 856.
4. DĂNEŢ, A. F., TĂRĂBÎC, M., LUCA, C., DĂSCĂLESCU, E., MAGEARU, V., DIACONESCU, V. şi SĂRĂCHIE, V., Brevet R.S.R. nr. 79405, 1982.
5. LUCA, C., TĂNASE, I., DĂNEŢ, A. F. şi IONECI, I., Rev. Anal. Chem., **9**, 1987, p. 1.
6. CHONG TE LIONG, CHONG YUNG HSIAN, FEN HSI, HUA HSUEH, **8**, 1980, p. 253, C. A., **94**, 1981, 131561x.
7. TARAYAN, V. M., OVSEPYAN, E. N. şi LEBEDEVA, S. P., ZH. Anal. Khim., **26**, 1971, p. 1 745.
8. TARAYAN, V. M., OVSEPYAN, E. N. şi LEBEDEVA, S. P., Arm. Khim. Zh., **33**, 1980, p. 617.
9. ANJANEYULU, Y., SUGEINA, N., REDDY, M.R.P. şi CHANDRASECHAR, K., Analusis, **14**, 1986, p. 200.
10. TSUBOUCHI, M., Anal. Chem., **42**, 1970, p. 1 087.
11. MUDAKANI, J. R. şi RAMASWANY, V. S., J. Indian Inst. Sci., **66**, 1986, p. 155.
12. KISH, P. P., SPIVAKOV, B. YA., ROMAN, V. V. şi ZOLOTOV, YU. A., Zh. Anal. Khim., **32**, 1977, p. 1942.
13. NAGANUMA, I., BUNSEKI KAGAKU, **27**, 1978, p. 641, C.A., **90**, 1979, 66117h.
14. OSHIMA GENICHIRO şi NAGASAWA KINZO, Chem. Pharm. Bull., **18**, 1970, p. 687, C.A. 73, 1970, 31273c.
15. IVANKOV, A. I., PERMINOVA, D. N. şi SHAHERBOV, D. P., Prom. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Veshchestv., **8**, 1967, p. 174.
16. DEAN, J. A., Ed. „Lange's Handbook of Chemistry", McGraw-Hill, New York 1973.
17. RAMETTE, R. W. şi SANDELL, E. B., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956. p. 4 872.

Intrat în redacţie: 25.I.1989

Centrul de Chimie Fizică, în colaborare cu Secţia de Ştiinţe Chimice a Academiei Române, organizează la Bucureşti, în ziua de 15 iunie 1990, în localul Academiei Române, la orele 8,30, a 15-a ediţie a mesei rotunde cu tema:

„Date de echilibru între faze"

Cei ce doresc să participe la această masă rotundă sînt rugaţi să transmită titlul lucrărilor şi adresa exactă a autorilor pînă la data de 5 mai 1990:
Dr. doc. D. I. Marchidan, Centrul de Chimie Fizică, Splaiul Independenţei 202, Bucureşti 77208.
Confirmarea înscrierii lucrărilor în program şi detaliile organizatorice vor fi comunicate ulterior.

OVIDIU GEORGESCU
MARIA STOICA
CONSTANTINA TOMESCU
FLORIN BEJAN

Contribuții la studiul coroziunii oțelurilor inoxidabile austenitice în soluție de apă oxigenată-acid sulfuric

C.Z.: 620.193:669.14.018.8

Se prezintă rezultatele cercetărilor de laborator cu privire la comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice în sistemul H_2O_2 30% : H_2SO_4 = 85 : 15. Testele de coroziune au fost efectuate prin metoda gravimetrică, epruvetele expuse fiind cercetate la un microscop metalografic, iar soluțiile au fost analizate prin metoda spectroscopică de emisie în UV și de absorbție în vizibil. Rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice variază în ordinea W1.4 571, > W1.4 541 > W1.4 301 și este mai mare în sistemul H_2O_2 : H_2SO_4 decît în soluție apoasă de H_2SO_4.

The results of the lab research regarding the corrosion behaviour of the austenitic stainless steels in the H_2O_2 30% : H_2SO_4 = 85 : 15 system are given. The corrosion tests have been done by the gravimetric method, the exposed samples being studied with a metallographic microscope, and the solutions have been analysed by the UV emissions spectroscopy and by the visible absorption method. The corrosion resistance of the austenitic stainless steels varies in the order W1. 4571 > W1. 4541 > W1. 4301 and is higher in the H_2O_2 : H_2SO_4 system than in the H_2SO_4 aqueous solution.

Описаны результаты лабораторных исследований поведения с точки зрения коррозии нержавеющих аустенитных сталей в системе 30 %-ная H_2O_2 : H_2SO_4 = 85 : 15. Испытания коррозии были выполнены гравиметрическим методом, причем испытанные образцы были исследованы при помощи металлографического микроскопа, а растворы анализировались при помощи эмиссионной спектроскопии в УФ области и абсорбционной спектроскопии в видимой области. Устойчивость нержавеющих аустенитных сталей к коррозии изменяется в порядке WI. 4567 > WI. 4541 > WI. 4301 и она больше в системе H_2O_2 : H_2SO_4 чем в водном растворе H_2SO_4.

Comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice în soluție apoasă de acid sulfuric, în diferite condiții de lucru, ridică probleme complexe. Soluția neavînd caracter foarte oxidant sau foarte reducător, sînt suficiente cantități mici de substanțe oxidante sau reducătoare, precum și urme de săruri metalice sau substanțe organice, pentru ca potențialul de coroziune a oțelurilor să se deplaseze în domeniul activ sau pasiv [1, 2].

Apa oxigenată fiind un acid dibazic foarte slab are acțiune corosivă redusă asupra oțelurilor inoxidabile austenitice [3,5—8]. Oțelurile 16—18% Cr, 10—14% Ni, 2,0—3,0% Mo stabilizate se utilizează pentru construirea de vase de depozitare, de conducte și pompe care lucrează la temperatura de 20°C. În soluție 30% H_2O_2 stabilizată cu acid sulfuric, la temperatura de 30°C, rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice este satisfăcătoare (P = 0,003 mm/an la W1.4301) [7].

În această lucrare se prezintă date privind comportarea la coroziune a oțelurilor inoxidabile austenitice clasice în sistemul H_2O_2 30%: H_2SO_4 = = 85:15, folosite la oxidarea alcoolilor terțiari.

Partea experimentală

Pentru a determina viteza de coroziune a diverselor materiale (tabelul 1) de construcție a utilajelor, s-au efectuat teste gravimetrice, în condiții statice și dinamice, utilizînd vase Erlenmayer de 500 cm³, prevăzute cu refrigerent ascendent și închidere hidraulică, respectiv, autoclave construite din W1.4541 și prevăzute cu agitare mecanică. Mediul de lucru a constat din soluție 85% de H_2O_2 30% + 15% H_2SO_4 și soluție apoasă 15% H_2SO_4, temperatura menținîndu-se în domeniul 20—35°C. Epruvetele expuse au fost apoi cercetate la microscopul metalografic tip NU — Carl Zeiss

Dr. ing. OVIDIU GEORGESCU, subing. MARIA STOICA și fiz. CONSTANTINA TOMESCU, Combinatul Petrochimic — Brazi.
Dr. ing. FLORIN BEJAN, Institutul de Cercetări Metalurgice — București.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR TESTATE.

Oțelul	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Cu	S	P
W1. 4301	0,07	1,20	0,72	17,4	9,4	-	0,63			0,040	0,030
W1. 4541	0,06	1,21	0,41	18,4	9,6	-	0,52			0,030	0,027
Sudură W1.4541	0,07	1,30	0,67	17,7	8,9	-	0,44			0,028	0,031
W1. 4571 R	0,06	1,33	0,86	18,16	11,2	0,42	0,57	0,04	0,02	0,021	0,038
Sudură W4571 R	0,07	0,76	1,49	18,63	11,4	0,59	0,09	0,57	0,36	0,020	0,032
W1. 4571	0,05	1,72	1,31	18,47	12,4	2,29	0,32	0,04	0,06	0,018	0,026
Sudură W1. 4571	0,08	2,5	1,76	19,67	12,5	2,70	0,15	0,07	0,13	0,020	0,033

* Oțel românesc

Jena pentru a pune în evidență eventualele forme de coroziune, iar soluțiile în care s-au realizat testele au fost analizate prin metoda spectroscopiei de emisie în UV și de absorbție în vizibil.

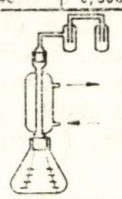
Rezultate și discuții

În condiții statice de laborator, la temperatura de 35°C, vitezele de coroziune ale oțelurilor inoxidabile austenitice (W1.4301, W1.4541, W1.4571), ale emailului C 2317 și ale polietilenei (sorturile 121 și 711), testate în soluție 85% de H_2O_2 30% + + 15% H_2SO_4 au valori foarte mici (tabelul 2),

Tabelul 2

VITEZA DE COROZIUNE A DIFERITELOR MATERIALE ÎN MEDIILE DE TESTARE Ct=35°C, τ = 45 ZILE/1080 ORE

Materialul	Viteza de coroziune			
	85% H_2O_2 30% + 15% H_2SO_4		15% H_2SO_4	
	kg, g/m²h	P, mm/an	kg, g/m²h	P, mm/an
W1. 4541	0,00058	0,00064	0,5221	0, 5801
	0,00091	0,00101	0, 4001	0, 4440
W1. 4571	0,00023	0,00025	0,0120	0,0133
	0,00055	0,00061	0,0117	0,0130
W1.4571 sudat R	–	–	0, 4132	0,4591
W1.4571 sudat + decapat	0,0011	0,0012	0,0121	0,0134
W1.4571 nesudat + decapat	0,00082	0,00091	0,0143	0,0158
W1. 4301	0,00095	0,00105	0, 455	0,5055
	0,00106	0,00117	0, 548	0, 6088
Email C 2317	0,0002			
	0,0004			
Polietilenă 121	0, 00009	0,000086		
	0, 00031	0,00030		
Polietilenă 711	0,0005	0, 00048		
	0,0006	0, 00052		
Oțel carbon	Reacție cu efervescență puternică			
Plumb				



nefiind afectate de forme de coroziune. De asemenea, cordonul de sudură al oțelului W1.4571, pasivat și nepasivat, se prezintă bine. După decaparea epruvetelor în soluție 20% HNO_3 + 3% HF s-a realizat pasivarea cu soluție 20% HNO_3. Prezența fierului, a plumbului și a oxizilor săi în mediul de lucru produce reacție cu efervescență puternică, datorită descompunerii apei oxigenate, cu formare de oxigen. Decaparea suprafeței prin sablare nu este permisă, deoarece poate incrusta pe suprafața oțelului particule fine de oxizi și, chiar în absența oxizilor, suprafața rugoasă exercită o anumită acțiune asupra descompunerii apei oxigenate.

$$Fe^{2+} + HOOH = Fe^{3+} + .OH + OH^-$$

$$.OH + HOOH = H_2O + .OOH$$

$$.OOH + HOOH = H_2O + O_2 + .OH$$

$$Fe^{2+} + .OH = Fe^{3+} + OH^- \text{ (reacția în lanț se întrerupe)}$$

În aceleași condiții de lucru, soluția apoasă 15% H_2SO_4 este corosivă, oțelul W1.4571 având viteza de coroziune mai mică decît oțelul W1.4541, cu excepția oțelului W1.4571 R sudat. Oțelurile inoxidabile austenitice de tip 18—8 sau 18—10 cu/fără Mo au rezistența la coroziune limitată. Conținuturile ridicate de Cr, Ni și Mo cu adaos de Cu măresc stabilitatea chimică a oțelurilor în soluție apoasă de H_2SO_4. Oțelul W1.4503 (DIN X3NiCrCu Mo Ti 27.23 = CRONIFER 2328) are rezistență bună la coroziune generală în pitting și fisurantă în soluții de H_2SO_4, pînă la t = 80°C, utilizîndu-se pentru construcția rezervoarelor de depozitare și a cisternelor de transport. În cazul în care soluția de acid sulfuric conține cloruri, se utilizează, cu rezultate bune, oțelurile W1.4563 (DIN X 1NiCrMoCu 31.27.4 = NICROFER 3127 LC), W2.4641 (DIN Ni Cr 21 Mo6Cu = = NICROFER 4221 hMo) sau W2.4618 (DIN NiCr 22Mo6Cu = NICROFER 4520 hMo). Conținutul ridicat de Nb (1,2—2,2%) asigură rezistența la coroziune intercristalină a oțelului W2.4618, după un tratament nefavorabil. De asemenea, concentrația mare de Ni și Cu din oțelul W2.4660 (DIN NiCr 20 CuMo = NICROFER 3620 Nb) asigură rezistență la coroziune sub tensiune în soluție de acid sulfuric, utilizîndu-se pentru construcția schimbătoarelor de clădură [9].

Această comportare a oțelurilor cercetate este confirmată de compoziția soluțiilor de testare (tabelul 3) și de aspectul epruvetelor de coroziune (figura 1). În soluția apoasă 15% H_2SO_4 conținutul elementelor Fe, Cr, Ni, Mn provenite prin dizolvarea oțelurilor W1.4541 + W1.4571 R este mai mare decît acela obținut în urma testării oțelului W1.4571, oțel 18×8 cu adaos de molibden. În timp ce epruvetele din W1.4541 + W1.4571 R,

Tabelul 3

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR DE TESTARE

Soluția	Concentrație, %					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	Mo
15% H_2SO_4 W1.4541; W1.4571 R	0,975	0,103	0,085	0,08	0,002	<0,001
15% H_2SO_4 W1.4571	0,412	0,0045	0,0021	0,005	–	–
15% H_2SO_4 + +85% H_2O_2 30% W1.4541 ; W1.4571	0,0012	<0,001	<0,001	–	–	–

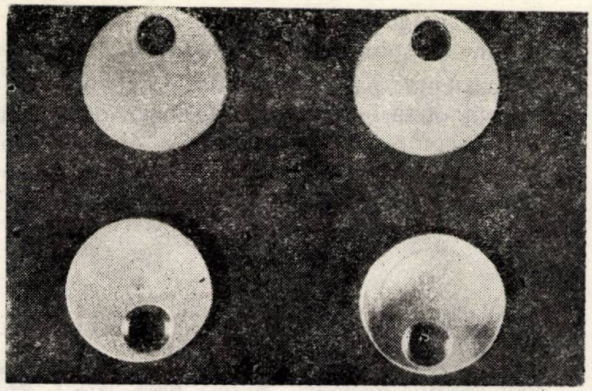


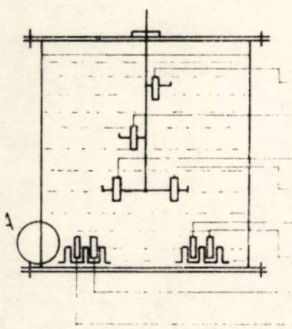
Fig. 1. Aspectul epruvetelor de coroziune din Wl. 4541 testate în soluţie apoasă 15% H_2SO_4 (*a*) şi soluţie 85% H_2O_2 30%+15% H_2SO_4 (*b*) la temperatura de 20°C.

prezintă coroziune punctiformă în materialul de bază (fig. 1*a*) şi în adaos, acelea din W1.4571 au puncte de coroziune numai în materialul de adaos. În prezenţa apei oxigenate, concentraţia elementelor de aliere în soluţie este foarte mică, iar epruvetele nu şi-au modificat aspectul, păstrîndu-şi chiar luciul metalic (fig. 1*b*).

Testele efectuate în condiţii dinamice relevă tot valori mici ale vitezei de coroziune, dar cu un ordin de mărime mai mare decît în regim static (tabelul 4). Eşantioanele din W1.4541 şi W1.4571, montate pe agitator, au valori mai ridicate decît eşantioanele

Tabelul 4

VITEZA DE COROZIUNE A EPRUVETELOR TESTATE ÎN SOLUŢIE H_2O_2 30%: H_2SO_4 = 85: 15 ÎN AUTOCLAVĂ CU AGITARE, LA TEMPERATURA MEDIULUI AMBIANT



Materialul	Viteza de coroziune	
	$\bar{kg}$, g/m²h	P, mm/an
W1.4541	0,0017	0,0019
W1.4571	0,0015	0,0018
W1.4541	0,0027	0,0030
W1.4571	0,0017	0,0019
W1.4541	0,00031	0,00034
W1.4571	0,00038	0,00042
W1.4541	0,00050	0,00055
W1.4571	0,00073	0,00081

similare, expuse în partea inferioară a autoclavei. Însă, pe suprafaţa interioară a autoclavei (secţiunea A) construită din W1.4541 a fost pusă în evidenţă o pată de coroziune, cu suprafaţa de aproximativ 20 cm² (fig. 2) cu aspect de coroziune erozivă.

Carota prelevată din pata de coroziune de pe peretele autoclavei, cercetată la microscop, pe şlif metalografic, a prezentat un atac de suprafaţă. La măriri de 250 × se observă desprinderi ale materialului de bază, fără să apară coroziune structurală (fig. 3).

Rezultatele experimentale obţinute sînt în concordanţă cu datele din literatură [3—8], unde se arată că prezenţa apei oxigenate în soluţie de acid sulfuric contribuie la reducerea proceselor de coro-

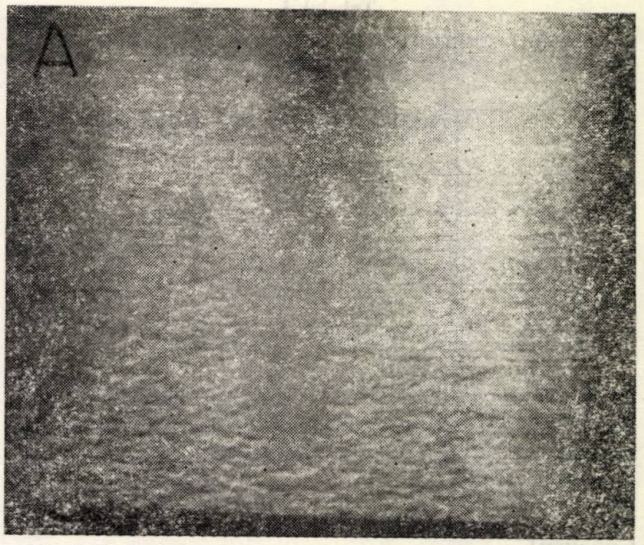


Fig. 2. Pată de coroziune — eroziune pe suprafaţa interioară a autoclavei.

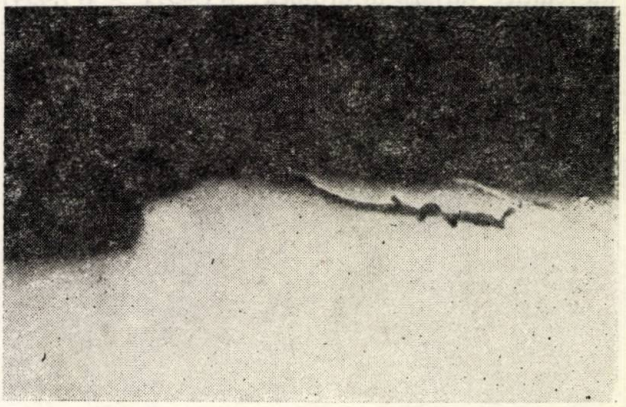


Fig. 3. Desprinderi ale materialului de bază din pata de coroziune (250 x).

ziune. Participarea ei la procesul de pasivare poate fi directă, prin cedarea oxigenului necesar oxidării metalului, sau indirectă, prin depolarizarea catodică.

$$Me + H_2O_2 \rightarrow Me(H_2O_2) \begin{cases} \xrightarrow{2H^+ + 2e^-} 2\,H_2O \\ \longrightarrow MeO + H_2O \end{cases}$$

Testele efectuate în soluţie 1 N H_2SO_4, la temperatura de 20°C [4] au relevat că, dintre componentele principale (Fe, Cr, Ni, Ti, Mo), care intră în compoziţia oţelurilor inoxidabile, susceptibilitatea cea mai mare la pasivare o are Cr şi cea mai mică Fe. După raportul curenţilor critici la pasivare (tabelul 5) se deduce că Fe se pasivează de 300 de ori mai greu decît Ti şi de 6 ori mai greu decît Cr. Valoarea potenţialelor critice de pasivare dovedeşte că Mo, Cr, Ti se pot pasiva în soluţie apoasă acidă, ca rezultat al acţiunii oxidante a ionilor de hidrogen, în timp ce, pentru pasivarea Ni şi Fe, este necesar un oxidant mai puternic (de exemplu H_2O_2). Cromul în stare pasivă se dizolvă de aproximativ 140 de ori mai lent decît

Tabelul 5

PARAMETRII CINETICI CARE CARACTERIZEAZĂ SUSCEPTIBILITATEA METALULUI LA PASIVARE

METAL	POTENTIAL CRITIC DE PASIVARE mV	CURENT CRITIC DE PASIVARE A/cm^2	VITEZA DE DIZOLVARE A STĂRII PASIVE A/cm^2
Fe	+ 460	$2 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Ni	+ 150	$1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$
Cr	- 350	$3{,}2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Ti	- 250	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Mo	- 200	$1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$

Fe şi de aproximativ 20 de ori mai încet decît Ti, cu menţiunea că îmbunătăţirea caracteristicilor de pasivare a Cr are loc la concentraţii mai mari de $6 \cdot 10^{-3}$M H_2O_2.

Concluzii

1. Rezistenţa la coroziune a oţelurilor inoxidabile austenitice variază în ordinea: W1.4571 > W1.4541 > W1.4301 şi este mai bună în sistemul H_2O_2: H_2SO_4 decît în soluţie apoasă de H_2SO_4.

2. Apa oxigenată are caracter de atenuator de coroziune în soluţie de acid sulfuric.

3. Existenţa particulelor de oxizi de fier pe suprafaţa oţelurilor inoxidabile austenitice influenţează descompunerea catalitică a apei oxigenate, din care cauză, înainte de utilizare, se recomandă decaparea chimică şi pasivarea acestora.

Bibliografie

1. KOBAYASHI, K., J. Metal Finish Soc. Jap., 38, nr. 11, 1987, p. 529.
2. IVĂŞCAN, S., GEORGESCU, O. şi IONESCU, P., Bul. Inst. Polit. Iaşi XIX (XXIII), 1–2, 1973.
3. VOROBIEVA, G. Ia., „Korrozionnaia stoikosti materialov v agressivnih sredah himiceskih proizvodstv", Moscova, Himia, 1975, p. 288, 534.
4. KOLOTÎRKIN, IA. M., Metall i korrozia, Moskva Metallurghia, 1985, p. 42.
5. DAVIDSON, C. M., DREXLER, D. J., CIM Bull., 80, nr. 903, 1987, p. 99 (R.J., 12K90, 1987).
6. COLOMBIER, L. şi HOCHMANN, J., „Aciers inoxydables, aciers, réfractaires", Dunod, Paris, 1965, p. 321, 335.
7. RABALD, E., „Corrosion Guide", Elsevier Publishing Company, New York, 1968, p. 282.
8. GEORGESCU, O., STOICA, M., VLAD, I. şi TOMESCU, C., Al III-lea Congres Naţional de Chimie, 1988, Bucureşti.
9. * * * „High-Performance Materials, for Chemical, Marine and Power Engineering", Vereinigte Deutsche Metallwerke AG, Frankfurt/Main, 1985.

Intrat în redacţie: 28.I.1989

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A HIDRAZOBISCICLOPENTANCARBONITRILULUI

Brevet RO nr. 96380

Conform procedeului descris în invenţie, reacţia ciclopentanonei cu hidratul de hidrazină şi cianura de sodiu are loc în prezenţă de acid sulfuric, în mediu apos, la temperatura de 20–25°C, timp de 4–6 ore, la presiunea atmosferică, raportul molar între reactanţi fiind: cianură de sodiu; acid sulfuric: hidrat de hidrazină: ciclopentanonă: 2:1–2:1:2–2,2.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
– permite obţinerea produsului cu randamente ridicate;
– utilizează materii prime uşor accesibile.

Cerere de brevet nr. 126434
Data înregistrării: 05.01.1987
Data publicării: 01.03.1989
Int.Cl.[4]: C07C12146

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de chimie organică, Bucureşti
Titular: Intreprinderea Chimică "Carbosin", Copşa Mică, Judeţul Sibiu

RADU I. IATAN
MIHAIL JUGĂNARU
MARIANA ŞTEFĂNESCU

Calculul şi construcţia tamburelor centrifugelor

II. Stări de deformaţii şi de tensiuni în fundurile circulare plane*

C.Z.: 66.067.53

Lucrarea prezintă o metodă de calcul al deformaţiilor şi al tensiunilor dezvoltate în fundul plan şi în virola cilindrică adiacentă ale unui tambur de centrifugă, ţinînd seama de greutatea constructivă şi funcţională, de efectul radial şi axial al presiunii şarjei şi de îmbinarea cu butucul. Programul realizat pe un calculator HC 85 permite trasarea diagramelor tensiunilor şi a deformatei în zona de prindere a fundului plan cu virola cilindrică. Rezultatele teoretice sînt exemplificate pe un caz dat şi permit evaluarea rezervei de capacitate portantă, atît în faza de proiectare, cît şi după o anumită perioadă de exploatare a utilajului considerat.

The paper deals with a calculation method of the stresses and strains developed in the flat bottom and in the adjacent cylindrical ring of a centrifuge drum, taking into account the building and functioning difficulty, the radial and axial effect of the charge pressure and of the hub joint pressure. The programme obtained on a HC 85 computer makes possible the plotting of the stress and strain diagrams in the area where the flat bottom and the cylindrical ring are joined. The theoretical results are tested on a given case and make possible the estimation of the lifting power, both in the design phase and after a certain operation time of the respective facility.

В работе представлен метод расчета деформаций и напряжений развивающихся в плоском днище и прилегающей цилиндрической обечайке корзины центрифуги с учетом конструктивного и функционального веса, радиального и осевого эффекта давления загрузки и типа соединения с втулкой. Программа осуществленная на ЭВМ НС 85 дает возможность построения диаграмм напряжений и деформации в зоне соединения плоского днища с цилиндрической обечайкой. Теоретические результаты применены для конкретного примера, что дало возможность оценить запас несущей мощности как на стадии проектирования так и после определенного периода эксплуатации рассматриваемого оборудования.

Centrifugarea, folosită iniţial ca operaţie distinctă în industria laptelui, a găsit largi utilizări şi în alte domenii tehnice. Această situaţie se datoreşte profunzimii cunoaşterii fenomenelor specifice şi a eficienţei remarcate în procesele tehnologice de separare, prin centrifugare, a fazelor solide din suspensii. Paralel cu stăpînirea tot mai sigură a intimităţii operaţiei de centrifugare s-au dezvoltat şi tipurile de utilaje caracteristice — centrifugele [1—4].

În concepţia actuală, de economisire continuă a materialelor de construcţie, se impune tot mai mult studierea comparativă a metodelor de calcul al elementelor constructive corespunzătoare şi a ipotezelor adoptate. În această lucrare autorii îşi propun să stabilească noi relaţii de calcul al tensiunilor şi ai deformaţiilor fundurilor plane ale tamburelor cilindrice ale centrifugelor (fig. 1).

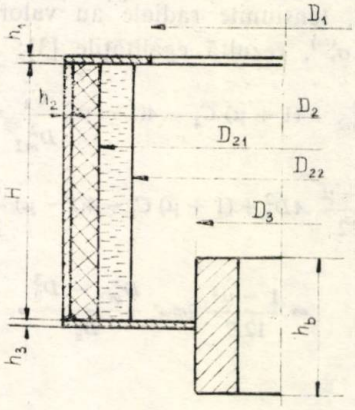


Fig. 1. Geometria tamburului centrifugei.

* Prima parte a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti) 36, nr. 12, 1985, p. 1 138.

Dr. ing RADU I. IATAN, ing. MIHAIL JUGĂNARU şi ing. MARIANA ŞTEFĂNESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Mecanică

I. Deplasări radiale şi rotiri

Considerînd tamburul schematizat ca în figura 2, unde s-au separat ipotetic elementele componente, se vor stabili, în continuare, deplasările radiale şi rotirile fundului tamburului în planul de fixare cu virola cilindrică.

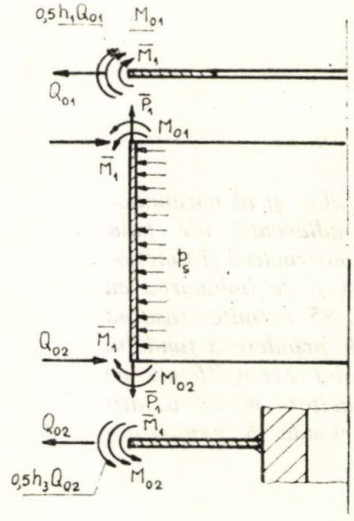


Fig. 2. Separarea ipotetică a elementelor componente ale tamburului.

1. *Efectul forţei centrifuge*

Tensiunile radiale dezvoltate în fundul tamburului sub acţiunea forţei centrifuge, în zona de prindere a acestuia cu butucul, au expresia:

$$\sigma_r^{(\omega)} = \frac{\rho m \omega^2}{12} \cdot \frac{D_{m2}^3 - D_3^3}{D_3} . \tag{1}$$

Din condiţia de legătură a fundului tamburului cu butucul:

$$\pi D_3 h_3 \sigma_r^{(\omega)} = \pi D_3 h_b \sigma_{rb}^{(\omega)} ,$$

rezultă:

$$\sigma_{rb}^{(\omega)} = \frac{h_b}{h_3} \sigma_r^{(\omega)} . \tag{2}$$

Avînd în vedere că, la raza $D_{m2}/2$, respectiv la raza $D_3/2$, tensiunile radiale au valorile zero şi, respectiv, $\sigma_r^{(\omega)}$, rezultă egalităţile [3]:

$$\frac{3+\mu}{32} A D_{m2}^2 + (1+\mu) C_1 - 4(1-\mu) \frac{C_2}{D_{m2}^2} = 0; \tag{3}$$

$$\frac{3+\mu}{32} A D_3^2 + (1+\mu) C_1 - 4(1-\mu) \frac{C_2}{D_3^2} =$$

$$= \frac{1-\mu^2}{12E} \rho m \omega^2 \frac{D_{m2}^3 - D_3^3}{D_3} ,$$

unde:

$$A = -\frac{1-\mu^2}{E} \rho m \omega^2 .$$

Prin rezolvarea ecuaţiilor (3) se obţin expresiile constantelor C_1 şi C_2 sub forma:

$$C_1 = \frac{1-\mu}{4E} \left[-\frac{\beta_3^3 - 1}{3(\beta_3^2 - 1)} + \frac{3+\mu}{8} (\beta_3^2 + 1) \right] D_3^2 \rho m \omega^2 ;$$

$$C_2 = \frac{1+\mu}{16E} \beta_3^2 \left[-\frac{\beta_3^3 - 1}{3(\beta_3^2 - 1)} + \frac{3+\mu}{8} \right] D_3^4 \rho m \omega^2 , \tag{4}$$

unde

$$\beta_3 = D_{m2}/D_3 .$$

În acest fel, deplasarea radială a fundului tamburului în dreptul circumferinţei de diametru D_{m2} este [3]:

$$\left[w_3^{(\omega)} \right]_{r = D_{m2}/2} = -\frac{1-\mu^2}{32E} \rho m \omega^2 D_{m2}^3 +$$

$$+ \frac{1}{2} C_1 D_{m2} + \frac{2C_2}{D_{m2}} . \tag{5}$$

Se menţionează, totodată, că rotirea $\vartheta_3^{(\omega)} = 0$.

2. *Efectul efortului* Q_{02}

Pentru stabilirea expresiilor deplasărilor radiale şi ale rotirilor sub acţiunea lui Q_{02}, se procedează la scrierea torsorului de reducere a efortului Q_{02}, prin aducerea acestuia în lungul fibrei neutre a fundului tamburului şi introducerea momentului incovoietor corespunzător $M(Q_{02}) = 0{,}5\, h_3 Q_{02}$ (fig. 2) [5].

În această situaţie, acceptînd că la raza $D_{m2}/2$ tensiunea radială este Q_{02}/h_3, iar la raza $D_3/2$ este $D_{m2} Q_{02}/h_3 D_3$, se obţine următorul sistem [6]:

$$(1+\mu) C_2 - (1-\mu) \frac{4C_4}{D_{m2}^2} = \frac{1-\mu^2}{Eh_3} Q_{02};$$

$$(1+\mu) C_3 - (1-\mu) \frac{4C_4}{D_3^2} = \frac{(1-\mu^2) D_{m2}}{E D_3 h_3} Q_{02} , \tag{6}$$

prin a cărui rezolvare rezultă

$$C_3 = \frac{1-\mu}{Eh_3} \cdot \frac{\beta_3 + 2}{\beta_3 + 1} Q_{02};$$

$$C_4 = -\frac{1+\mu}{4E} \cdot \frac{1}{\beta_3 + 1} \cdot \frac{D_{m2}^2}{h_3} Q_{02} . \tag{7}$$

Deplasarea radială, la circumferinţa de raza $D_{m2}/2$ are expresia:

$$\left[w_3^{(Q_{02})} \right]_{r = D_{m2}/2} = -\frac{1}{2(\beta_3 + 1)E} [\beta_3 + 1 - \mu(\beta_3 + 3)] \cdot$$

$$\cdot \frac{D_{m2}}{h_3} Q_{02} , \tag{8}$$

respectîndu-se, în acelaşi timp, convenţia de semn pentru deplasarea radială ($w_3 < 0$, atunci cînd sarcina care o produce conduce la mărirea razei şi invers).

Şi aici $\vartheta_3^{(Q_{02})} = 0$, avînd în vedere că efortul Q_{02} a fost considerat că lucrează în lungul fibrei neutre a fundului tamburului centrifugei.

3. *Efectul momentului încovoietor* M_t

Aşa cum se vede din figura 2, momentul încovoietor unitar, total, are expresia:

$$M_t = M_{02} + \overline{M}_1 + 0{,}5\, Q_{02} h_3, \qquad (9)$$

în care [5]:

$$\overline{M}_1 = \frac{p_\xi}{16D^*}(D_{m2} - D^*)\left(D_2^2 - D_{22}^2\right). \qquad (10)$$

Rotirea fundului tamburului are expresia [7]:

$$\vartheta_3 = \frac{r}{2}C_5 + \frac{1}{r}C_6, \qquad (11)$$

din care, printr-o nouă integrare, se determină expresia săgeţii normale la suprafaţa neutră, sub forma:

$$u = -\frac{r^2}{4}C_5 - C_6 \ln\frac{2r}{D_{m2}} + C_7. \qquad (12)$$

În acest fel, momentul încovoietor radial are formula:

$$M_r = \frac{E h_3^3}{12(1-\mu^2)} \cdot$$

$$\cdot\left[\frac{1}{2}C_5 - \frac{1}{r^2}C_6 + \mu\left(\frac{1}{2}C_5 + \frac{1}{r^2}C_6\right)\right]. \qquad (13)$$

Pentru determinarea constantelor de integrare C_5, C_6 şi C_7 se pun condiţiile la limită (pentru u v. [4], p. 214):

– pentru $r = D_{m2}/2$, $M_r = M_t$ şi $u = f_g \cdot \frac{G D_{m2}^3}{8 E h_3^3}$;

– pentru $r = D_3/2$, $\vartheta_3 = 0$,

rezultînd în urma calculelor, cu [4]:

$$f_g = \frac{1{,}129\ln^2\beta_3 + 1{,}738\ln\beta_3 - 0{,}717\beta_3^2 + 0{,}565 + 0{,}152/\beta_3^2}{1{,}3\beta_3^2 + 0{,}7}$$

$$C_5 = 2f \cdot M_t; \quad C_6 = -\frac{1}{4}D_3^2 f M_t;$$

$$C_7 = \frac{1}{8}D_{m2}^2 f M_t + f_g \frac{G D_{m2}^3}{8 E h_3^3}; \qquad (14)$$

$$f = \frac{12(1-\mu^2)D_{m2}^2}{E h_3^3\left[D_3^2(1-\mu) + D_{m2}^2(1+\mu)\right]}.$$

Cu expresiile (14) relaţia pentru calculul rotaţiei fundului tamburului, la $r = D_{m2}/2$, devine:

$$\left[\vartheta_3^{(M_t)}\right]_{r = D_{m2}/2} = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} f M_t, \qquad (15)$$

iar formula pentru calculul deplasării radiale se prezintă sub forma:

$$\left[w_3^{(M_t)}\right]_{r = D_{m2}/2} = -0{,}5\, h_3 \left[\vartheta_3^{(M_t)}\right]_{r = D_{m2}/2}. \qquad (16)$$

II. Expresiile lui Q_{02} şi M_{02}

Pentru stabilirea expresiilor momentului încovoietor unitar M_{02} şi a efortului tăietor Q_{02}, se scriu ecuaţiile de continuitate a deplasărilor radiale şi a rotirilor în planul de separare a porţiunii cilindrice de fundul tamburului, rezultînd în final:

$$Q_{02} = (a_{13}a_{22} - a_{12}a_{23})/(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21});$$
$$M_{02} = (a_{11}a_{23} - a_{13}a_{21})/(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}), \qquad (17)$$

unde:

$$a_{11} = \frac{1}{2k_3^2 R_2} + \frac{1}{2(\beta_3+1)E}[\beta_3 + 1 - \mu(\beta_3+3)] \cdot \frac{D_{m2}}{h_3} +$$
$$+ \frac{1}{8}h_3^2\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} \cdot f;$$

$$a_{12} = -\frac{1}{2k_2^2 R_2} + \frac{1}{4}h_3\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} f; \qquad (18)$$

$$a_{13} = \frac{1}{32E}(3+\mu^2)\rho_m \omega^2 D_{m2}^2 + \frac{1}{2}C_1 D_{m2} + \frac{2C_2}{D_{m2}} +$$
$$+ \frac{1}{4}\left\{\frac{2}{k_2^2 R_2} - h_3\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} f\right\} \overline{M}_1 +$$
$$+ \frac{1}{4k_2^4 R_2}\left(p_\xi - \frac{2\mu \overline{P}_1}{D_{m2}}\right);$$

$$a_{21} = \frac{1}{2k_2^2 R_2} - \frac{1}{4}\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} f h_3;$$

$$a_{22} = -\frac{1}{k_2 R_2} - \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} f; \qquad (18)$$

$$a_{23} = \left\{\frac{1}{k_2 R_2} + \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{D_3}{D_{m2}}\right)^2\right] D_{m2} f\right\} \overline{M}_1;$$

$$k_2 = \sqrt[4]{12(1-\mu^2)}/\sqrt{D_{m2} h_2}; \quad R_2 = E h_2^3/[12(1-\mu^2)].$$

III. Expresiile tensiunilor

Sub acţiunea sarcinilor exterioare, menţionate în cele ce preced, se dezvoltă tensiunile radiale şi inelare, ale căror expresii se prezintă sub forma

– datorită forţei centrifuge ($r \in [D_3/2;\ D_{m2}/2]$) [3]

$$\sigma_{r3}^{(\omega)} = \frac{E}{1-\mu^2}\left[-\frac{(3+\mu)(1-\mu^2)}{8E}\rho_m \omega^2 r^2 + \right.$$
$$\left. + (1+\mu)C_1 - (1-\mu)\frac{C_2}{r^2}\right]; \qquad (19)$$

$$\sigma_{\theta 3}^{(\omega)} = \frac{E}{1-\mu^2}\left[-\frac{(1+3\mu)(1-\mu^2)}{8E}\rho_m \omega^2 r^2 + \right.$$
$$\left. + (1+\mu)C_1 + (1-\mu)\frac{C_2}{r^2}\right];$$

– datorită efortului tăietor Q_{02} [3]

$$\sigma_{r3}^{(Q_{02})} = \frac{E}{1-\mu^2}\left[(1+\mu)C_3 - (1-\mu)\frac{C_4}{r^2}\right]; \qquad (20)$$

$$\sigma_{\theta 3}^{(Q_{02})} = \frac{E}{1-\mu^2}\left[(1+\mu)\,C_3 + (1+\mu)\,\frac{C_4}{r^2}\right];$$

— datorită momentului încovoietor unitar M_t [6]

$$\sigma_{r3}^{(M_t)} = \pm\frac{Eh_3}{2(1-\mu^2)}\left[\left(1+\frac{D_3^2}{4r^2}\right)+\mu\left(1-\frac{D_3^2}{4r^2}\right)\right] f M_t; \tag{21}$$

$$\sigma_{\theta 3}^{(M_t)} = \pm\frac{Eh_3}{2(1-\mu^2)}\left[\left(1-\frac{D_3^2}{4r^2}\right)+\mu\left(1+\frac{D_3^2}{4r^2}\right)\right] f M_t.$$

În relaţiile (21), semnul plus se va considera pentru fibrele superioare (dinspre interiorul tamburului) ale fundului tamburului centrifugei, iar semnul minus, pentru cele inferioare. Se păstrează în calculele practice semnele pentru Q_{02} şi M_{02} reieşite din rezolvarea sistemului algebric (17).

Tensiunile totale se calculează, atît pentru fibrele superioare, cît şi pentru cele inferioare, cu formulele:

$$\sigma_{r3} = \sigma_{r3}^{(\omega)} + \sigma_{r3}^{(Q_{02})} + \sigma_{r3}^{(M_t)};$$

$$\sigma_{\theta 3} = \sigma_{\theta 3}^{(\omega)} + \sigma_{\theta 3}^{(Q_{02})} + \sigma_{\theta 3}^{(M_t)}, \tag{22}$$

în timp ce tensiunea echivalentă, într-o secţiune oarecare a fundului tamburului, poate fi calculată cu relaţia:

$$\sigma_{ech3} = \left(\sigma_{r3}^2 + \sigma_{\theta 3}^2 - \sigma_{r3}\cdot\sigma_{\theta 3}\right)^{0,5}. \tag{23}$$

Avîndu-se în vedere semnele tensiunilor dezvoltate în fibrele interioare sau exterioare ale fundului tamburului, corespunzătoare solicitărilor reale manifestate, se pot stabili corect valorile tensiunilor echivalente, atît la interior (suprafaţa care vine în contact cu fazele supuse separării), cît şi la exterior. Se recomandă realizarea, pe cît posibil, a unei construcţii care să se caracterizeze prin tensiuni echivalente minime la suprafaţa interioară, astfel încît să se diminueze, pe această cale, intensitatea vitezei de corodare, respectiv a celei de erodare a materialului de construcţie. Se indică, totodată, utilizarea teoriei a IV-a de rezistenţă în zona de contur, avîndu-se în vedere că nu de puţine ori, cel puţin la una dintre suprafeţe, tensiunile meridionale şi inelare au semne contrare. Egalarea tensiunii echivalente cu tensiunea inelară în acest caz va fi greşită. În acest mod, dacă se aplică teoria a treia de rezistenţă, proiectantul trebuie să deceleze atent tensiunea maximă şi cea minimă şi să calculeze tensiunea echivalentă în mod adecvat, şi nu ca în zona de membrană. Dacă pentru studiul stării de deformare se realizează un program de calcul, se impune ca în conţinutul acestuia să existe un comentariu corespunzător unui calcul corect al tensiunii echivalente. De altfel, aşa cum se cunoaşte din literatură [8, 9], utilizarea teoriei energiei de variaţie a formei se recomandă pentru construcţii realizate din oţeluri aliate — folosite uzual şi la tamburele de centrifuge — pentru care experimentele efectuate au evidenţiat o concordanţă bună în atingerea limitei convenţionale de curgere.

IV. Predimensionarea tamburului

În această ordine de idei, se remarcă faptul că în calculele practice se poate utiliza teoria a III-a sau teoria a IV-a de rezistenţă, ştiut fiind că prima, în enumerarea anterioară, conduce la o grosime mai mare a peretelui cilindric şi, ca atare, situează calculul pe partea sigură [8].

Utilizînd *teoria a III-a de rezistenţă* pentru stabilirea grosimii teoretice a virolei cilindrice a tamburului, se disting următoarele situaţii:

a. Se neglijează valoarea grosimii peretelui în raport cu cea a diametrului interior, pe de o parte, respectiv se neglijează efectul adaosului de corodare şi/sau de erodare, pe de altă parte, rezultînd expresia grosimii teoretice sub forma:

$$(\delta_{III})_1 = \frac{2p_{\hat{s}}D_2}{4\,\psi_s\sigma_a - \rho_m D_2^2\omega^2}. \tag{24}$$

b. Se neglijează valoarea grosimii peretelui numai în relaţia corespunzătoare tensiunii inelare dezvoltate datorită forţei centrifuge caracteristice materialului de construcţie a virolei cilindrice, ca în [1 9], neţinîndu-se seamă nici de adaosul de corodare şi/sau de erodare; în acest fel se obţine relaţia:

$$(\delta_{III})_2 = \frac{2p_{\hat{s}}D_2}{4\varphi_s\sigma_a - 2p_{\hat{s}} - \rho_m D_2^2\omega^2}. \tag{25}$$

c. Se neglijează mai departe efectul adaosului de corodare şi/sau de erodare, dar se ţine seamă, totuşi, de efectul grosimii peretelui, caz în care se obţine ecuaţia:

$$a\,(\delta_{III})_3^3 + b\,(\delta_{III})_3^2 + c\,(\delta_{III})_3 + d = 0, \tag{26}$$

în care:

$$a = \rho_m\omega^2;\quad b = 2\,\rho_m\omega^2 D_2;$$

$$c = -\left(4\sigma_a - 2p_{\hat{s}} - \rho_m\omega^2 D_2^2\right);\quad d = 2p_{\hat{s}}D_2, \tag{27}$$

şi, mai departe:

$$p = \frac{c}{a} - \frac{b^2}{3a^2};\quad q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a^2};$$

$$\Delta = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2, \tag{28}$$

care permite determinarea grosimii teoretice corespunzătoare situaţiei menţionate. De notat că rădăcinile ecuaţiei (26) vor fi:

a) reale şi distincte, dacă $\Delta < 0$;
b) reale, dintre care două confundate, dacă $\Delta = 0$;
c) una reală şi două complexe conjugate, dacă $\Delta > 0$.

Ca atare, pentru fiecare situaţie în parte, trebuie ca proiectantul să remarce cazul existent şi să adopte metoda convenabilă de calcul [10], după care să extragă valoarea adecvată a grosimii teoretice a peretelui virolei cilindrice.

După *teoria energiei de variaţie a formei* (teoria a IV-a de rezistenţă), dacă se neglijează adaosul

de corodare şi/sau de erodare şi se consideră $\delta \ll D_2$, relaţia de calcul al grosimii peretelui cilindric apare sub forma:

$$\delta_{IV} = -\frac{B}{A} + \frac{\sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}, \qquad (29)$$

unde:

$$A = 2\left(16\,\varphi_s^2\,\sigma_a^2 - \rho_m^2\omega^2 D_2^4\right);$$

$$B = -(8 - \psi)\,\rho_m\,\omega^2\,p_s\,D_2^3; \qquad (30)$$

$$C = -2(4 - \psi + 2\psi^2)\,p_s^2\,D_2^2.$$

V. Exemplificare

Pentru calculele următoare se vor considera caracteristicile geometrice şi de material pentru o centrifugă de sedimentare cu tambur cilindric cu fund plan: $E = 2\times10^{11}$ N/m²; $\mu = 0{,}3$; materialul de construcţie OL 37.4k, STAS 500-80, pentru care $\sigma_a = 220/2{,}0 = 110$ MPa; $\rho_m = 7850$ kg/m³; $D_1 = 0{,}75$ m; $D_2 = 1.0$ m; $D_3 = 0{,}414$ m; $\psi = 0{,}5$; $u_s = 2\%$; $n_p = 20\%$; $\rho_s = 1800$ kg/m³; $\rho_e = 785$ kg/m³; $H = 0{,}5$ m; $h_2 = 6$; 20 mm; $n = 1050$ rot/min. Ţinînd seama de datele menţionate şi de indicaţiile din [5], rezultă $D_{21} = 0{,}9$ m, respectiv $D_{22} = 0{,}707$ m (fig. 1). Presiunea şarjei, calculată după formula din [5] cu luarea în consideraţie a porozităţii şi a umidităţii finale a sedimentului, are valoarea 0,75 MPa. Aceeaşi valoare a presiunii şarjei se obţine şi cu formula indicată în [1]. Folosind relaţiile (24) şi (25) rezultă valorile grosimii teoretice a virolei cilindrice $(\delta_{III})_1 = 4{,}35$ mm, respectiv $(\delta_{III})_2 = 4{,}36$ mm. Soluţia acceptată pentru ecuaţia (26) este în cazul de faţă 4,38 mm. Formula (29) conduce la obţinerea grosimii $\delta_{IV} = 3{,}82$ mm. Expresia grosimii teoretice a peretelui tamburului indicată în [1] şi dedusă pe baza teoriei a III-a de rezistenţă permite obţinerea valorii de 4,33 mm, comparabilă cu cele similare, indicate mai sus. Din analiza valorilor prezentate anterior reiese clar observaţia făcută că teoria a III-a de rezistenţă situează calculul pe partea sigură. Pentru predimensionare se recomandă formula (24).

Cu datele teoretice prezentate în cele ce preced, în cadrul catedrei de Utilaj tehnologic chimic a Institutului Politehnic-Bucureşti a fost realizat un program de calcul care permite evaluarea tensiunilor şi a deformaţiilor (deplasări radiale şi rotiri) atît pentru fundul plan al tamburului, cît şi pentru partea cilindrică adiacentă (fără luarea în consideraţie a influenţei geometriei cordonului de sudură dintre cele două elemente constructive). Cu datele prezentate rezultă valorile sarcinilor de legătură Q_{02} (tabelul 1), M_{02} (tabelul 2), respectiv momentul încovoietor total M_t (fig. 3). Se constată că odată

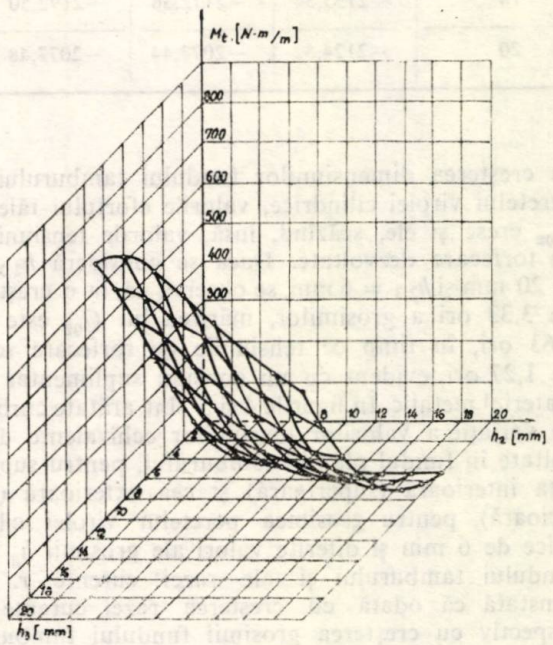


Fig. 3. Variaţia valorilor momentului încovoietor unitar total în funcţie de grosimea peretelui virolei cilindrice şi a fundului tamburului.

Tabelul 1

VALORILE EFORTULUI TĂIETOR Q_{02}, EXPRIMATE ÎN N/m, ÎN FUNCŢIE DE GROSIMEA PERETELUI VIROLEI CILINDRICE ŞI A FUNDULUI PLAN AL TAMBURULUI CENTRIFUGEI

h_2, mm	h_3, mm							
	6	8	10	12	14	16	18	20
6	21043,16	25435,07	30017,02	34662,06	39317,27	43953,64	48551,61	53096,26
8	22049,34	25853,38	30146,57	34681,34	39345,35	44079,85	48849,15	53628,66
10	23710,35	26807,18	30639,38	34897,61	39411,99	44088,55	48870,88	53721,90
12	25800,73	28275,92	31576,43	35452,82	39708,71	44220,40	48910,10	53726,46
14	28049,71	30138,02	32940,26	36390,35	40318,65	44589,94	49110,34	53815,24
16	30240,98	32231,97	34654,43	37694,65	41266,15	45249,45	49516,01	54082,36
18	32245,18	34403,26	36613,58	39312,46	42537,06	46212,60	50251,42	54578,69
20	34007,62	36530,98	38707,93	41169,74	44091,53	47466,39	51233,83	55327,25

Tabelul 2

VALORILE MOMENTULUI ÎNCOVOIETOR UNITAR M_{02}, EXPRIMATE ÎN Nm/m, ÎN FUNCȚIE DE GROSIMEA PERETELUI VIROLEI CILINDRICE ȘI A FUNDULUI PLAN AL TAMBURULUI CENTRIFUGEI

h_3, mm	h_3, mm							
	6	8	10	12	14	16	18	20
6	−2679,78	−2652,46	−2617,96	−2579,80	−2539,51	−2497,88	−2455,29	−2411,97
8	−2626,41	−2619,28	−2600,46	−2574,91	−2545,32	−2513,18	−2479,32	−2444,21
10	−2548,62	−2559,79	−2558,38	−2547,68	−2530,79	−2509,84	−2486,10	−2460,37
12	−2456,98	−2478,07	−2492,36	−2497,08	−2494,18	−2485,77	−2473,40	−2458,17
14	−2362,47	−2381,17	−2405,76	−2424,28	−2435,33	−2440,09	−2439,94	−2436,08
16	−2273,14	−2276,96	−2303,82	−2332,17	−2355,59	−2373,12	−2385,40	−2393,38
18	−2193,34	−2172,36	−2192,50	−2224,92	−2257,54	−2286,31	−2310,40	−2330,13
20	−2124,52	−2072,44	−2077,48	−2107,28	−2144,66	−2182,00	−2216,43	−2247,16

cu creșterea dimensiunilor fundului tamburului și peretelui virolei cilindrice, valorile efortului tăietor Q_{02} cresc și ele, scăzînd, însă, valorile tensiunilor de forfecare dezvoltate. Dacă se consideră $h_{2,3} =$ $= 20$ mm și $h_{2,3} = 6$ mm, se observă că, la o creștere de 3,33 ori a grosimilor, mărirea lui Q_{02} este de 2,63 ori, în timp ce tensiunile de forfecare scad de 1,27 ori, evident cu un consum suplimentar de material metalic. În figurile 4 și 5 sînt arătate curbele de variație a valorilor tensiunilor echivalente dezvoltate în fundul plan al tamburului, pentru suprafața interioară (superioară) și cea exterioară (inferioară), pentru grosimea peretelui virolei cilindrice de 6 mm și diferite valori ale grosimii h_3 ale fundului tamburului și ale razei curente r. Se constată că odată cu creșterea razei curente r, respectiv cu creșterea grosimii fundului tamburului, tensiunile echivalente la suprafața interioară scad. Pentru suprafața exterioară se remarcă valori de minim ale curbelor $\sigma_{ech}^{(inf)}(r)$. Funcția $\sigma_{ech}^{(inf)}(h_3)$ indică o scădere a valorilor tensiunilor pentru circumferințe apropiate de butuc, iar către zona de prindere a fundului cu virola cilindrică a tamburului acestea prezintă maxime caracteristice. La

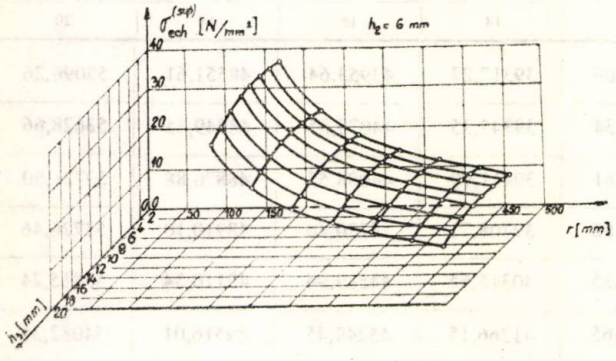


Fig. 4. Variația valorilor tensiunii echivalente dezvoltate în fibrele superioare ale fundului tamburului, pentru diferite grosimi ale acestuia și raze curente r (grosimea peretelui virolei cilindrice este de 6 mm).

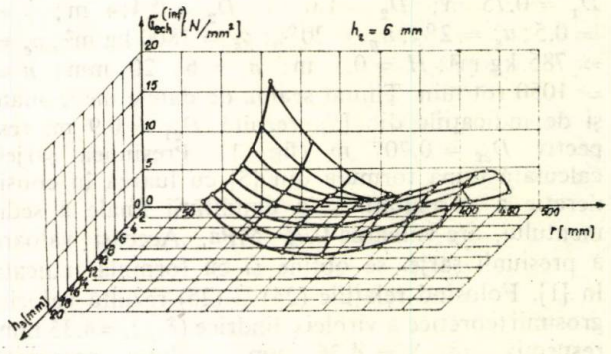


Fig. 5. Variația valorilor tensiunii echivalente dezvoltate în fibrele inferioare ale fundului tamburului, pentru diferite grosimi ale acestuia și raze curente r (grosimea peretelui virolei cilindrice este de 6 mm).

o aceeași grosime a peretelui, virolei cilindrice de 6 mm, cu lungimea semiundei de 137,7 mm, tensiunile echivalente, calculate pentru suprafața interioară și cea exterioară, sînt ilustrate de figurile 6 și 7. Se observă de aici că sporirea grosimii peretelui virolei nu conduce la o diminuare substanțială a concentrării de tensiuni, nejustificîndu-se consumul suplimentar de material.

Pe de altă parte, la o grosime constantă a fundului tamburului de 20 mm, dacă se mărește grosimea virolei cilindrice de la 6 la 20 mm, cum se remarcă în tabelul 3, se constată o sporire a participațiilor momentelor încovoietoare unitare $\overline{M_1}$, M_0 și a momentului M_Q dezvoltat de Q_{02}, prin raportare la M_t. Astfel, pentru o creștere a grosimii virolei cilindrice de 20/6 = 3,33(3) ori se constată o sporire a efectului încovoierii date de Q_{02} de 0,962/0,379 = = 2,54 ori. O remarcă utilă, dar fără pretenție de generalizare (cu referire numai la geometria analizată aici), este și aceea că, în raport cu valoarea lui M_0, valoarea momentului încovoietor unitar dat de Q_{02} crește de la 16%, la $h_2 = 6$ mm, la 25%,

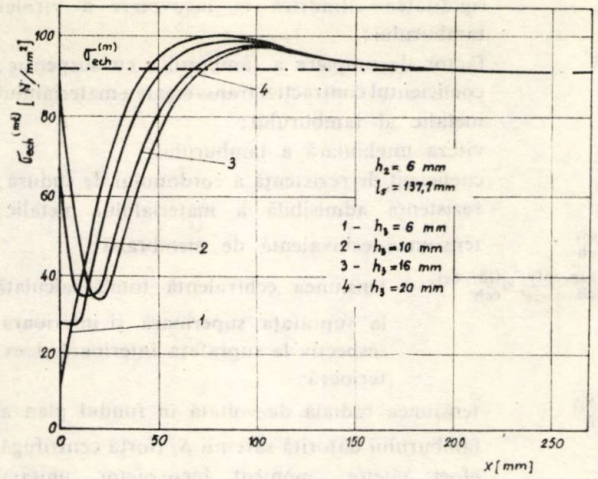


Fig. 6. Variaţia valorilor tensiunii echivalente dezvoltate în fibrele interioare ale peretelui virolei cilindrice cu grosimea de 6 mm, pentru diferite grosimi ale fundului plan al tamburului.

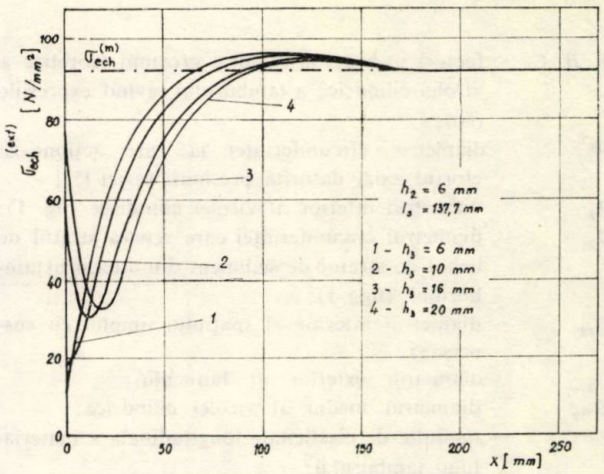


Fig. 7. Variaţia valorilor tensiunii echivalente dezvoltate în fibrele exterioare ale peretelui virolei cilindrice cu grosimea de 6 mm, pentru diferite grosimi ale fundului plan al tamburului.

Tabelul 3

VALORILE PARTICIPAŢIILOR MOMENTELOR ÎNCOVOIETOARE UNITARE

Participaţii	Grosimi			
	$h_3 = 20$ mm			
	$h_2 = 6$ mm	$h_2 = 10$ mm	$h_2 = 16$ mm	$h_2 = 20$ mm
$\left\|\frac{\bar{M}_1}{M_t}\right\|$	2,988	2,935	3,513	3,946
$\left\|\frac{M_0}{M_t}\right\|$	2,367	2,378	3,211	3,909
$\left\|\frac{M_Q}{M_t}\right\|$	0,379	0,443	0,699	0,962
$\left\|\frac{M_Q}{M_0}\right\|$	0,160	0,186	0,218	0,246
$\left\|\frac{\bar{M}_1}{M_0}\right\|$	1,262	1,234	1,094	1,010
$\left\|\frac{M_Q}{\bar{M}_1}\right\|$	0,127	0,151	0,199	0,244
$\left\|\frac{M_0}{\bar{M}_1}\right\|$	0,792	0,810	0,914	0,990

Notă: Din analiza figurii 2 şi a datelor din tabelele 1 şi 2 se constată că momentele încovoietoare unitare $\bar{M}_1$, $M_Q = 0{,}5\ h_3 Q_{02}$, pe de o parte şi M_{02}, pe de altă parte, au sensuri contrare. În tabelul 3, după cum se vede, participaţiile au fost considerate în modul.

la $h_2 = 20$ mm. Concomitent cu creşterea efectului încovoietor dat de Q_{02}, în raport cu valoarea lui $\bar{M}_1$ — de la 13 la 24% (tabelul 3), adică o sporire valorică de 1,92 ori — se constată şi o creştere a efectului lui M_0 — de la 79 la 99%, adică o sporire de 1,25 ori. Prin comparare cu M_0, efectul momentului încovoietor dat de Q_{02} este mai mic, avînd însă valori ce nu pot fi neglijate, în special la grosimi mai mari ale elementelor constructive îmbinate — fund plan, virolă cilindrică. Întrucît nu se poate evalua ponderea celor două momente încovoietoare unitare asupra stării de tensiuni decît pentru fiecare caz în parte, autorii recomandă, pentru un calcul exact, metodologia expusă anterior, reducînd în felul acesta numărul aproximărilor, influenţa lor negativă şi consumul inutil de material metalic.

VI. Concluzii

Metoda de calcul al tensiunilor dezvoltate în fundul plan al tamburului cilindric al unei centrifuge ţine seamă de încărcarea dată de presiunea şarjei şi de greutatea acesteia, de greutatea constructivă a tamburului, precum şi de prinderea de butuc. Programul de calcul realizat în sistem conversaţional, pe un calculator HC 85, permite trasarea curbelor de variaţie a valorilor tensiunilor şi deformaţiilor virolei cilindrice şi ale fundului plan al tamburului. Totodată, pot fi realizate multiple simulări în vederea observării influenţei parţiale sau totale a caracteristicilor geometrice şi de material ale tamburului, precum şi a sarcinilor exterioare. Se menţionează că s-au avut în vedere ipotezele simplificatoare caracteristice învelişurilor de revoluţie. Sarcinile de legătură s-au stabilit pe baza ecuaţiilor de continuitate a deformaţiilor. La scrierea expresiilor respective s-a luat în consideraţie modul de prindere a fundului plan de butucul tamburului. Rezultatele teoretice au fost exemplificate pe un caz practic de tambur de centrifugă de sedimentare. Diagramele de variaţie a tensiunilor dezvoltate în elementele constructive ale tamburului, de genul celor indicate în lucrare, sînt utile atît pentru optimizarea constructivă, pe de o parte, cît şi pentru analizarea construcţiei după o anumită perioadă de exploatare, pe de altă parte, în vederea exprimării diagnosticului tehnic cu privire la rezerva de capacitate portantă.

Notaţii folosite

A, B, C — factori utilizaţi la calculul grosimii teoretice a virolei cilindrice a tamburului, avînd expresiile (30);

D^* — diametrul circumferinţei la care acţionează efortul axial datorită presiunii şarjei [5];

D_2 — diametrul interior al virolei cilindrice (fig. 1);

D_{21} — diametrul circumferinţei care separă stratul de lichid de stratul de sediment din interiorul tamburului (fig. 1);

D_{22} — diametrul interior al spaţiului umplut cu suspensie;

D_3 — diametrul exterior al butucului;

D_{m_2} — diametrul mediu al virolei cilindrice;

E — modulul de elasticitate longitudinală a materialului tamburului;

G — greutatea tamburului centrifugei (metal şi suspensie);

H — înălţimea părţii cilindrice a tamburului;

$\overline{M_1}$ — moment încovoietor unitar datorită efortului axial dezvoltat sub acţiunea presiunii şarjei [5];

M_{02} — moment încovoietor unitar de legătură;

M_r — moment încovoietor unitar radial;

M_Q — moment încovoietor unitar datorită efortului tăietor şi care acţionează asupra fundului tamburului (fig. 2);

Q_{02} — efort tăietor de legătură;

a, b, c, d — factori ce au expresiile (27);

a_{ij} — factori de influenţă ($i = 1,2$; $j = 1,2$);

f — factor de proporţionalitate calcu t cu relaţia (14_4);

f_g — factor de influenţă, avînd expresia (14_1);

h_b — înălţimea butucului;

h_2 — grosimea de calcul a peretelui virolei cilindrice a tamburului;

h_3 — grosimea de calcul al fundului plan al tamburului;

k_2 — factor de amortizare pentru virola cilindrică;

n — turaţia tamburului;

n_p — porozitatea sedimentului;

$p_ş$ — presiunea şarjei;

r — rază curentă măsurată pentru fundul tamburului ($r \in [D_3/2;\ D_{m_2}/2]$);

u — săgeata fundului tamburului, măsurată în direcţie normală la suprafaţa neutră;

u_s — umiditatea finală a sedimentului centrifugat;

R_2 — rigiditatea cilindrică la încovoiere a virolei tamburului;

Ψ — factor de umplere a tamburului cu suspensie;

μ — coeficientul contracţiei transversale a materialului metalic al tamburului;

ω — viteza unghiulară a tamburului;

φ_s — coeficient de rezistenţă a cordonului de sudură;

σ_a — rezistenţa admisibilă a materialului metalic;

$\sigma_{ech}^{(m)}$ — tensiunea echivalentă de membrană;

$\sigma_{ech}^{(sup,\ inf)}$, $\sigma_{ech}^{(int,\ ext)}$ — tensiunea echivalentă totală calculată la suprafaţa superioară şi inferioară, respectiv la suprafaţa interioară şi exterioară;

$\sigma_{r3}^{(S_i)}$ — tensiunea radială dezvoltată în fundul plan al tamburului datorită sarcinii S_i (forţă centrifugă, efort tăietor, moment încovoietor unitar);

σ_{r_3} — tensiune radială totală dezvoltată în fundul tamburului;

$\sigma_{\theta 3}^{(S_i)}$ — tensiunea inelară dezvoltată sub acţiunea sarcinii S_i în fundul tamburului;

$\sigma_{\theta 3}$ — tensiunea inelară totală din fundul tamburului;

ρ_e — densitatea fazei lichide (pură);

ρ_s — densitatea fazei solide (uscată);

ρ_m — densitatea materialului metalic al tamburului;

δ — grosimea teoretică a virolei cilindrice a tamburului.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, p. 281.
2. RENERT, M. „Calculul şi construcţia utilajului chimic", 2, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 295.
3. SOKOLOV, I. V. „Osnovî rasceta i konstruirovaniia detalei i uzlov pişcievogo oborudovaniia", Maşghiz, Moscova, 1963, p. 122.
4. KANTOROVICI, Z. B. „Maşinî himiceskoi promîşlennosti", 1, Maşghiz, Moscova, 1957, p. 211.
5. IATAN, I. R., ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti) 36, nr. 12, 1985, p. 1 138.
6. IATAN, I. R., Metode de calcul al tamburelor centrifugelor (date nepublicate).
7. TIMOŞHENKO, S. P., şi WOINOVSKI, K. S., „Teoria plăcilor plane şi curbe", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968, p. 20.
8. RENERT, M. „Calculul şi construcţia utilajului chimic", 1, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, p. 120.
9. JINESCU, V. V. „Calculul şi construcţia utilajului chimic, petrochimic şi de rafinării", 1, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p. 102—106, p. 225.
10. * * * „Mică enciclopedie matematică" (trad. din limba germană), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980, p. 109.

Intrat în redacţie: 19.V.1988

scurte comunicări

AURELIAN CĂLUȘARU

Descărcarea hidrogenului la supratensiuni foarte mici mediată de complecși Co-2-mercaptobenztiazol în sisteme conținînd Co(III)

Studii structurale, dar mai ales spectrele în IR ale unui complex de cobalt cu mercaptobenztiazolul, precipitat în mediu amoniacal, au arătat formarea unui complex de Co(II) cu doi liganzi mercaptobenztiazol, o moleculă de apă și o moleculă de amoniac [1]. Se poate aștepta ca în tampon acetat, într-un domeniu al *p*H-ului de 5—7, să se formeze un complex mai solubil, în care să intre ca ligand și o grupă acetat. Proprietățile polarografice ale acestor complecși sînt caracteristice datorită posibilității de a descărca ioni de hidrogen la supratensiuni foarte mici prin procesul de decărcare catalitică a protonului [2, 3].

Rezultate și discuții

În figura 1 sînt arătate polarogramele în sistemul indicat în legenda figurii. Curba *1* arată că 2-mercaptobenztiazolul necomplexat este polarografic inactiv, iar curba *2*, descărcarea Co(II) generat *in situ* de reducerea electrochimică precedentă a Co(III) la Co(II) la aproximativ —0,25 V (nu este inclus în figură). Curba *3* arată că, în prezența complexului, o creștere puternică a intensității curentului începe la circa —0,90 V, formînd o treaptă polarografică de 22,1 μA cu un potențial de semitreaptă aparent la —1,01 V. După ce atinge o valoare maximă, intensitatea descrește încet, formează un palier scurt, descrește din nou încet, iar la —1,41 V scade brusc atingînd valoarea curentului de difuziune a Co(II) necomplexat. Această din urmă descreștere este produsă, în mod evident, de desorbția rapidă a complexului electroactiv al Co(II) protonizabil de la suprafața electrodului de mercur.

Observarea microscopică permite să se tragă concluzia că această treaptă corespunde unui proces de descărcare a hidrogenului, întrucît la suprafața picăturii de mercur se formează bule de gaz, care dispar brusc după descreșterea curentului dincolo de valoarea tensiunii de —1,41 V. Descărcarea catalitică a hidrogenului este asociată cu o reacție de protonizare-deprotonizare (prin descărcarea protonului), mediată de complecși Co-2-mercaptobenztiazol. În acest fel, se poate aștepta o natură cinetică a acestei trepte, care a rezultat experimental din invarianța curentului maxim cu variația înălțimii rezervorului de mercur și, de asemenea, de aspectul curbelor *i—t* [3]. Forma de o singură treaptă a primei creșteri a curentului și, de asemenea, valoarea considerabilă a intensității curentului acestei trepte sugerează că descărcarea protonului, asociată cu reacția de protonizare, decurge înainte de descărcarea Co(II). Pe de altă parte, extinderea valorilor foarte mari ale curentului în domeniul de potențial pînă la —1,41 V este o dovadă că un complex al cobaltului cu sarcină zero este, de asemenea, activ în descărcarea catalitică a protonului atît timp cît este adsorbit pe suprafața electrodului de mercur. Aspectul complex al treptei polarografice în domeniul curentului maxim poate fi explicat prin suprapunerea descărcării protonului peste descărcarea Co(II).

Dacă, în loc de folosirea Co(III) pentru reducerea electrochimică *in situ* la Co(II), se ia, chiar de la început, această stare de oxidare a cobaltului, se găsesc efecte similare [3], dar descărcarea hidrogenului este mai intensă: prima treaptă a protonului ajunge la 26,1 μA, în timp ce, dacă treptele protonului și Co(II) se cumulează, se ajunge la 35,2 μA. În ambele sisteme, Co(II) și Co(III), intensitatea curentului crește cînd valoarea *p*H-ului descrește, iar concentrațiile cobaltului și 2-mercaptobenztiazolului cresc.

Pe baza datelor experimentale se poate interpreta mecanismul de reacție după schema [3]:

$$[Co\,(0)\,(C_7H_4NS_2)_2\,(Lig)_2]^{2-}_{ads} + 2H^+ \longrightarrow [Co\,(0)\,(C_7H_4NHS_2)_2\,(Lig)_2]^{0}_{ads} \quad (1)$$

În mediu tampon acetat, Lig poate fi o moleculă de apă sau o grupă acetat [4].

Co(0) este coordinat la atomul N și, în acest fel, se produce un transfer rapid de electroni prin tunelare cuantică la specia protonizată, din cauza sarcinii pozitive a acestei grupe. După transferul de electroni de la Co(0) se produce deprotonizarea prin eliminarea hidrogenului:

$$[Co\,(0)\,(C_7H_4NHS_2)_2\,(Lig)_2]^{0}_{ads} \longrightarrow [Co\,(II)\,(C_7H_4NS_2)_2]^{0}_{ads} + 2H \quad (2)$$

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.

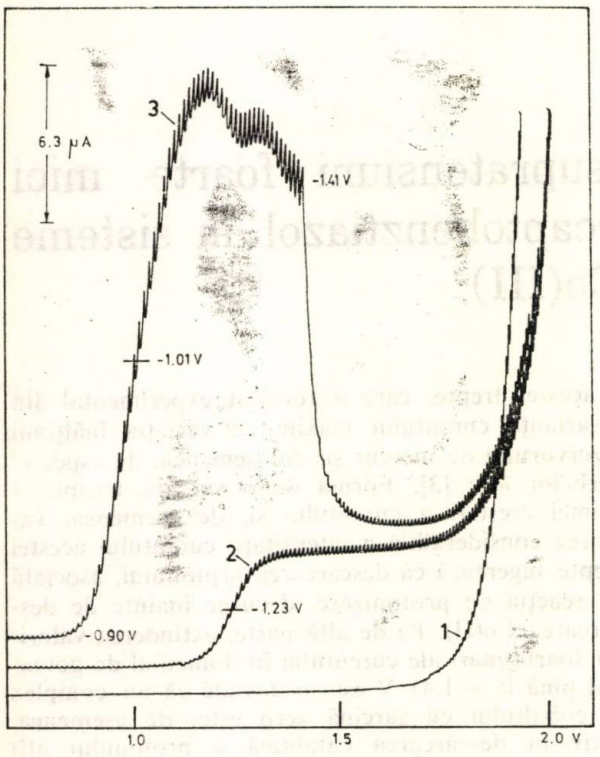


Fig. 1. Polarograme în acid acetic, 10^{-2} M, și acetat de potasiu, 2.10^{-1} M:

1 — cu 2-mercaptobenztiazol, 10^{-4}M; *2* — cu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$; *3* — cu 2-mercaptobenztiazol, 10^{-4} M, și $[Co(NH_3)_4]^{3+}$. Potențialul de start: —0,70 V. $t_1 = 5,72$ s; $m = 1,14$ mg$^{8-1}$; $h = 70$ cm. Anod, ESC.

Întrucît potențialul de electrod este în zona curentului limită, descărcarea Co(II) poate să decurgă rapid:

$$[Co\,(II)\,(C_7H_4NS_2)_2\,(Lig)_2]^0_{ads} + 2e \longrightarrow \longrightarrow [Co\,(0)\,(C_7H_4NS_2)_2\,(Lig)_2]^0_{ads} \quad (3)$$

Complexul rezultat cu sarcină zero poate să reintre în reacția de protonizare (1) și întregul ciclu al reacțiilor (1)—(3) se repetă.

În structura complexului, energia de legătură a protonului este considerabil scăzută și, în acest fel, grupa protonizată reprezintă o zonă cu energie potențială joasă. Din acest motiv, tensiunea de descărcare a protonului este coborîtă, de la circa —1,70 V, la circa —0,90 V. În stare adsorbită, intervin rearanjări sterice și forțe de adsorbție specifică. Din acest motiv, se produce mecanismul de descărcare în punte, menționat pe calea Co(II), la Co(0), și apoi, la specia protonizată. După acest mecanism, primul proces este un transfer de sarcină, de la electrod, la atomul central. Într-o treaptă subsecventă, transferul de sarcină este deplasat, cel puțin în parte, la grupa protonizată, unde densitatea electronică este, astfel, mărită. Stabilizarea sistemului este obținută final prin descărcarea protonului; în ciclul următor, procesul este repetat după reprotonizarea complexului. Supratensiunea la care se descarcă ionul de hidrogen în acest sistem este cea mai coborîtă care se cunoaște pe electrodul cu picătură de mercur.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A., Rev. Roumaine Chim., 30, 1985, p. 1039.
2. CĂLUȘARU, A., J. Electroanal. Chem., 15, 1967, p. 269.
3. CĂLUȘARU, A., Rev. Roumaine Chim., 34, 1989, p.1473.
4. McCLEVERTY, J. A., SPENCER, N., BAILEY, N. A. și SHACKLETON, S. L., J. Chem. Soc. (Dalton), 1980, p. 1939.

Intrat în redacție: 13.VI.1989

MIHAI CONTINEANU, JANA CONSTANTINESCU

Cinetica radiolizei $BaCrO_4$ policristalin

Studiul efectelor radiaţiilor ionizante asupra cromaţilor este important din două motive: în primul rînd, datorită stabilităţii radiolitice mari a acestor substanţe şi, în al doilea rînd, din cauza diferitelor stări de valenţă în care se poate găsi cromul după iradiere. În literatura de specialitate există puţine lucrări referitoare la speciile paramagnetice formate la radioliza cromaţilor [1—5].

Partea experimentală

S-a utilizat $BaCrO_4$ p.a. Reahim. Iradierile au fost efectuate pe probe policristaline, la temperatura camerei utilizînd o sursă de radiaţii γ de Co^{60}, cu activitate de $5{,}6.10^{12}$ Bq. Pentru înregistrarea spectrelor RPE s-a folosit un spectrograf ART 5, care operează în banda X, avînd modulaţia în înaltă frecvenţă de 100 kHz. Pentru determinarea factorului g s-a folosit ionul de Mn^{2+}.

Rezultate şi discuţii

Se cunoaşte din literatură [1—4] că la iradierea γ a $BaCrO_4$ policristalin se formează un spectru RPE complex, alcătuit din mai multe componente, care provin de la diferite specii radicalice.

Linia cea mai intensă a spectrului a fost atribuită radicalului CrO_4^-. Pe lîngă aceasta, însă, la doze mari, au fost puse în evidenţă şi linii de intensitate mult mai mică, atribuite centrilor paramagnetici CrO_3^- şi CrO_2^-, iar la temperatura azotului lichid s-au observat şi alte tipuri de centri, cum ar fi CrO_6^{5-} şi CrO_4^{3-} [5—7].

S-a considerat interesant să se efectueze un studiu cinetic asupra comportării termice a radicalilor de tip CrO_4^-, din care să se obţină informaţii despre mecanismul lor de dispariţie, sub acţiunea temperaturii.

La dozele la care s-a lucrat ($6{,}5.10^2$Gy/h), s-a înregistrat un singur semnal, care, conform informaţiilor din literatură, aparţine radicalului CrO_4^-. De altfel, acest tip de centru a fost semnalat şi la oxicompuşii altor elemente tranziţionale, cum ar fi: W, V, Mo.

În figura 1 este redată spre exemplificare forma spectrului unei probe de $BaCrO_4$ iradiată γ la temperatura camerei şi înregistrată la aceeaşi temperatură. Semnalul înregistrat este caracterizat de un factor spectroscopic $g=2{,}0124$, valoare concordantă cu a altor specii cu structură similară [1, 2], şi, fiind stabil la temperatura camerei şi avînd intensitate mare, a permis efectuarea studiului cinetic.

S-a urmărit acumularea cu doza integrală prin iradierea γ a probelor policristaline de $BaCrO_4$, la temperatura camerei. În graficul din figura 2 se prezintă dependenţa intensităţii semnalului RPE (în unităţi arbitrare) de doza integrală ($6{,}5.10^2$Gy/h).

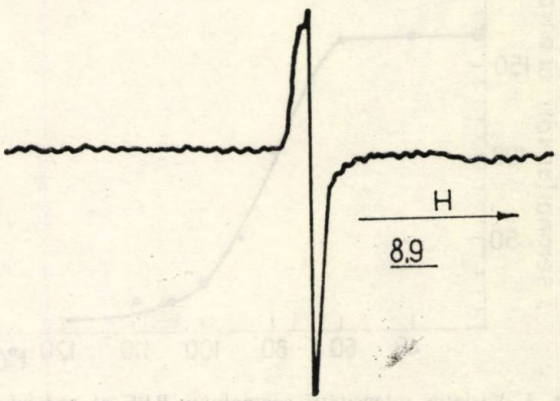


Fig. 1. Spectrul RPE al unei probe policristaline de $BaCrO_4$ iradiată γ.

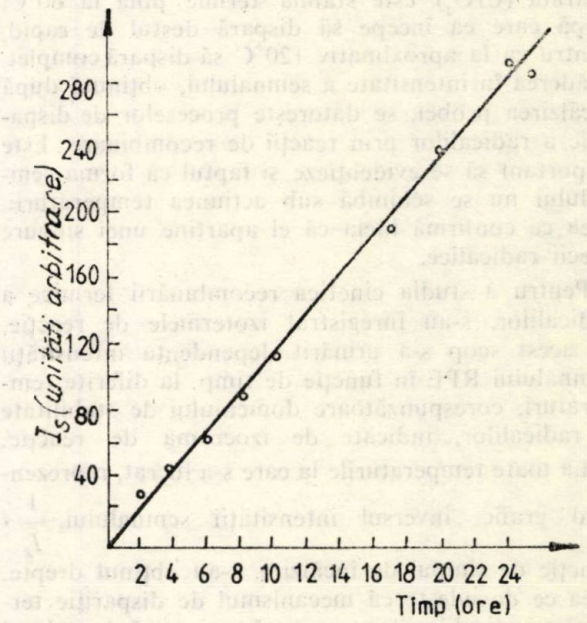


Fig. 2. Variaţia intensităţii semnalului RPE al unei probe policristaline de $BaCrO_4$ iradiată γ la temperatura camerei, în funcţie de doza integrală.

Dr. ing. MIHAI CONTINEANU şi stud. JANA CONSTANTINESCU. Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică,

Din acest grafic se poate observa o dependenţă liniară a intensităţii semnalului cu doza, ceea ce dovedeşte că, pînă la doza integrală maximă la care s-a lucrat, radicalii nu suferă procese de dispariţie sub acţiunea radiaţiilor, comportare mai puţin obişnuită.

Pentru a se urmări stabilitatea termică a radicalilor a fost necesară trasarea izocronei de reacţie. În acest scop o probă de $BaCrO_4$ iradiată γ a fost încălzită cîte 10 min, din 10 în 10°C, la temperaturi cuprinse între temperatura camerei şi temperatura de dispariţie completă a centrilor paramagnetici. Rezultatul obţinut este prezentat în figura 3.

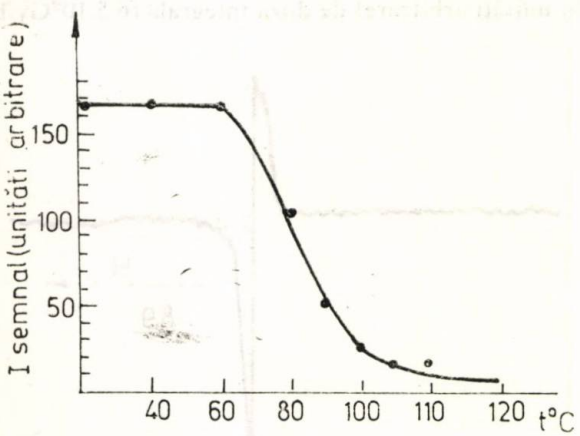


Fig. 3. Variaţia intensităţii semnalului RPE al radicalului CrO_4^- din $BaCrO_4$ iradiat γ, în funcţie de temperatura de încălzire.

Din grafic se constată că specia radicalică înregistrată (CrO_4^-) este stabilă termic pînă la 60°C, după care ea începe să dispară destul de rapid, pentru ca la aproximativ 120°C să dispară complet. Scăderea în intensitate a semnalului, obţinută după încălzirea probei, se datoreşte proceselor de dispariţie a radicalilor prin reacţii de recombinare. Este important să se evidenţieze şi faptul că forma semnalului nu se schimbă sub acţiunea temperaturii, ceea ce confirmă ideia că el aparţine unei singure specii radicalice.

Pentru a studia cinetica recombinării termice a radicalilor, s-au înregistrat izotermele de reacţie. În acest scop s-a urmărit dependenţa intensităţii semnalului RPE în funcţie de timp, la diferite temperaturi, corespunzătoare domeniului de stabilitate a radicalilor, indicate de izocroma de reacţie.

La toate temperaturile la care s-a lucrat, reprezentînd grafic inversul intensităţii semnalului, $\frac{1}{I_s}$, funcţie de timpul de încălzire, s-au obţinut drepte, ceea ce dovedeşte că mecanismul de dispariţie termică a radicalilor decurge după o cinetică de ordinul doi.

Pentru exemplificare se prezintă în figura 4 variaţia inversului intensităţii semnalului RPE (în unităţi arbitrare) în funcţie de timp, pentru temperatura de 85°C.

Din panta dreptelor trasate, pentru cele cinci izoterme, s-au calculat constantele de viteză, ale căror valori sînt date în tabelul 1.

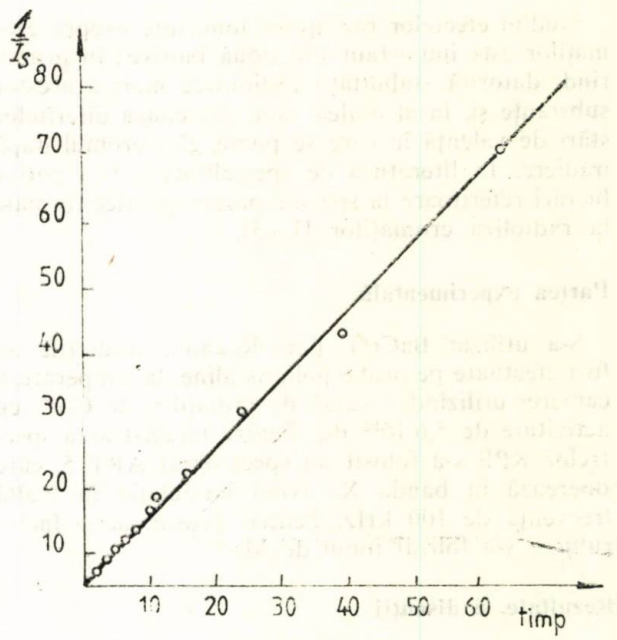


Fig. 4. Reprezentarea $1/I_s$ funcţie de timp (min), la o probă de $BaCrO_4$ iradiată γ, pentru temperatura de 85°C

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ ALE REACŢIILOR DE DISPARIŢIE TERMICĂ A RADICALILOR CrO_4

t, °C	T, K	$1/T$, K^{-1}	$k.10^6$	lg $k+6$
65	338,16	2,956	1,78	0,2504
75	348,16	2,872	6,16	0,7895
80	353,16	2,832	9,37	1,2201
85	358,16	2,752	16,6	1,1780
91	364,16	2,746	26,8	1,4281

Reprezentînd grafic în figura 5 dependenţa lg k în funcţie de inversul temperaturii absolute, s-a obţinut o dreaptă din panta căreia s-a calculat o energie de activare de 22,85 tcal/mol.

În literatură [3, 4] este semnalată dependenţa puternică a randamentului de formare a centrilor CrO_4^- de condiţiile de preparare a probelor de $BaCrO_4$. În schimb, nu s-au observat diferenţe în ceea ce priveşte concentraţia de radicali la probele proaspăt preparate faţă de cele „îmbătrînite", iradiate γ în aceleaşi condiţii.

La această ultimă constatare se aduce o completare, şi anume aceea că s-a obţinut o creştere a valorii energiei de activare la probele îmbătrînite. Astfel, dacă valoarea iniţială a energiei de activare

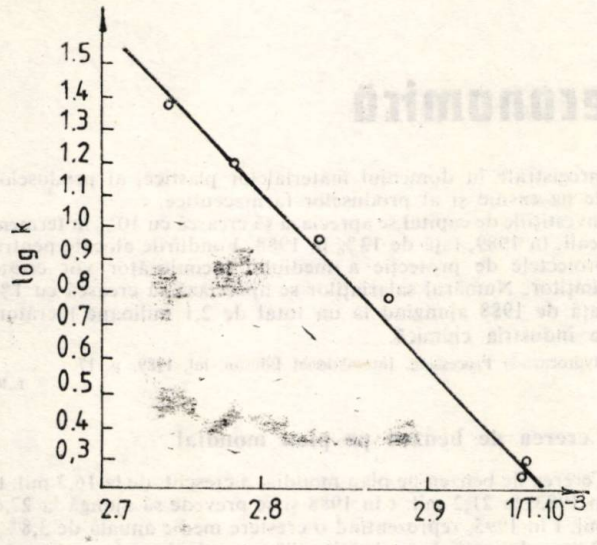


Fig. 5. Variaţia lg k funcţie $1/T$.

a fost de 22,85 kcal/mol, după doi ani ea a crescut la 27,63 kcal/mol.

Centrul paramagnetic a cărui cinetică a fost studiată se formează în procesul primar de iradiere γ a ionului CrO_4^{2-} printr-un mecanism de ionizare şi excitare:

$$CrO_4^{2-} \longrightarrow CrO_4^{-} + e$$

$$CrO_4^{2-} \longrightarrow (CrO_4^{2-})^* \begin{cases} \nearrow CrO_3^- + O^- \\ \rightarrow CrO_2^- + O_2^- \\ \searrow CrO_4^{2-} + h\nu \end{cases}$$

Electronul expulzat din prima reacţie poate fi uşor captat de un ion adiacent de acelaşi fel, pentru a forma centrul CrO_4^{3-} [3]. Acesta, fiind instabil la temperatura camerei, se descompune cu eliminarea oxigenului sub formă ionică şi cu formarea radicalilor CrO_3^- şi CrO_2^- [4].

În absenţa impurităţilor, electronii secundari se pot reîntoarce la ionul-părinte, rezultînd molecule excitate (CrO_4^{2-}), care prin descompunere ulterioară pot forma aceleaşi specii CrO_3^- şi CrO_2^-.

Electronii secundari mai pot reacţiona şi cu impurităţile rămase în $BaCrO_4$, prin procesul de sinteză din substanţele iniţiale sau introduse în mod voit, explicînd astfel diferenţele observate în ceea ce priveşte intensitatea semnalelor RPE ale probelor de $BaCrO_4$ iradiate [4].

În ceea ce priveşte mecanismul recombinării radicalilor CrO_4^- sub acţiunea temperaturii, se pot considera două procese de dispariţie bimoleculară, care să justifice cinetica de ordinul doi, verificată experimental în această lucrare.

$$CrO_4^- + CrO_4^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + CrO_3 + O \qquad (I)$$

$$CrO_4^{2-} + CrO_4^- \longrightarrow CrO_4^{3-} + CrO_3 + O$$

$$CrO_4^{3-} + CrO_4 \longrightarrow 2\ CrO_4^{2-} \qquad (II)$$

Dispariţia prin încălzire a centrilor studiaţi cu formarea unor specii neparamagnetice se datoreşte creşterii mobilităţii acestor radicali odată cu creşterea temperaturii, datorită slăbirii forţelor de legătură care-îi menţin trapaţi în reţeaua cristalină.

Bibliografie

1. LISTER, D. H., şi SYMONS, M.C.R., J. Chem. Soc., **A**, 1979, p. 782.
2. DEBUYST, R., APERS D. J. şi CAPRON, P. C., J. Inorg. Nucl. Chem. 35, nr. 4, 1972, p. 1 541.
3. CONSTANTINESCU, M., Teză de doctorat, Institutul Politehnic—Bucureşti, 1981.
4. CONSTANTINESCU, M., CONSTANTINESCU, O. şi GEORGESCU, R., Raport IFIN, CS-5, 1980.
5. KURILENKO, L. N., SAUNIN, E. L. şi GROMOV, V. V., Zh. Fiz. Khim., 58, nr. 5, 1984, p. 1 095.
6. ZANSOKHOVA, A. A., KABACHI, S. A. şi PIKAEV, A. K., Khim. Vys. Energy, 17, nr. 6, 1983, p. 503.
7. STAMOULI, M. I., Radiochem. Radioanal, Lett, 57, nr. 5—6, 1983, p. 319.

Intrat în redacţie: 26.IX.1988

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Perspectivele energiei pe plan mondial în anul 2000

Într-un studiu recent, firma Conecon prevede următoarele date în legătură cu situația energiei pe plan mondial, în anul 2000:
— producția de țiței din Statele Unite va scădea cu peste 2 mil. bbl/zi iar importul va crește, de la 6 mil. bbl/zi în 1987, la aproximativ 11 mil. bbl/zi în anul 2000;
— gazele naturale vor rămîne competitive cu țițeiul pe multe piețe;
— nu va fi adăugată nici o nouă capacitate nucleară în Statele Unite și unele instalații în construcție nu vor fi terminate sau nu vor intra în funcțiune pînă în anul 2000;
— cererea de energie pe plan mondial va crește cu 2% pe an pînă în anul 2000, țările în curs de dezvoltare însumînd aproximativ jumătate din creșterea totală;
— cererea de țiței pe plan mondial se prevede să crească cu 1,5% pe an pînă în anul 2000;
— dezvoltarea extracției eficiente de țiței și gaze naturale și fără probleme de poluare a mediului înconjurător;
— îmbunătățirea eficienței în utilizarea țițeiului și gazelor naturale;
— extinderea participării gazelor naturale în balanța energiei din Statele Unite;
— sînt recomandate măsuri de extindere a participării Statelor Unite pe piața mondială a energiei pentru diversificarea aprovizionării.

Hydrocarbon Processing, International Edition, iul. 1989, p. 15 L.P.

Tabelul 1

CONSUMUL MONDIAL DE ENERGIE ÎN ANUL 1987
(mil. t echiv carbon-MTec)

	MTec	%
Țiței	4 456	38
Cărbune	3 617	31
Metan	235	20
Energie nucleară	612	5
Altele	792	6
Total	11 834	100

La Revista dei Combustibili, 43, nr. 6, 1989, p. 223 L.P.

Industria chimică în Europa de vest, în anul 1989

CEFIC (European Chemical Industry Federation) apreciază că anul 1989 va avea din nou rezultate bune în industria chimică din Europa de vest. Creșterea deosebit de rapidă înregistrată în producție în anul 1988 va contribui la susținerea acesteia și în anul 1989. Se apreciază un ritm de creștere de 4% (6,7% în 1988). Exporturile vor crește cu 4,5% (7,6% în 1988), importurile cu 6,5% (9,7% în 1988). Exporturile industriei chimice în afara țărilor din Europa de vest vor rămîne la aproximativ 23 mrd. ECU. Ușorul declin al creșterilor apreciate pentru 1989 reflectă o ușoară slăbire, în general, a economiei europene.
Cererea în industria chimică va rămîne fermă, însă gradul înalt de utilizare al capacităților s-ar putea să constrîngă creșterea producției. În 1988, cererea în toate domeniile industriei chimice a crescut puternic (cu excepția îngrășămintelor și a textilelor), cele mai bune performanțe fiind înregistrate în domeniul materialelor plastice, al produselor de uz casnic și al produselor farmaceutice.
Investițiile de capital se apreciază să crească cu 10% în termeni reali, în 1989, față de 13% în 1988. Fondurile alocate pentru proiectele de protecție a mediului înconjurător vor crește simțitor. Numărul salariaților se apreciază să crească cu 1% față de 1988 ajungînd la un total de 2,1 milioane lucrători în industria chimică.

Hydrocarbon Processing, International Edition, iul. 1989, p. 17. L.P.

Cererea de benzen pe plan mondial

Cererea de benzen pe plan mondial a crescut, de la 16,3 mil. t. în 1983, la 21,2 mil. t în 1988 și se prevede să ajungă la 27,6 mil. t în 1995, reprezentînd o creștere medie anuală de 3,8%. Dintre derivații benzenului, etilbenzenul/stirenul vor înregistra creșterea cea mai mare, de 4,9% pe an, urmate de cumen/fenol, cu 4% pe an. Ciclohexanul va crește cu numai 1,7% pe an iar toți ceilalți derivați, cu 2,7%. Ritmul de creștere, în ultima grupă de derivați, este substanțial redus din cauza previziunii de scădere a cererii de benzen, de 6,7% pe an, pentru anhidrida maleică.
Participarea materiilor prime la obținerea benzenului, se prevede să rămînă neschimbată. Nu se prevede nici o creștere a producției de benzen pe bază de cărbune. Producția de benzen provenit din produsele de reformare, benzina de piroliză sau din HDA/TDP, va crește cu 4,2%, cu 4,1% și, respectiv, cu 4,8% pe an. Creșterea producției de benzen pe bază de benzină de piroliză se bazează pe perspectivele creșterii producției de olefine.

Hydrocarbon Processing, International Edition, iul. 1988, p. 17. L.P.

Studierea posibilității utilizării metanolului în turbinele cu gaz pentru producerea energiei electrice

În prezent, capacitatea de producție a instalațiilor de metanol pe plan mondial este de aproximativ 19 mil. t/an din care, cea mai mare parte, 80%, respectiv, 16 mil. t, pentru utilizări în industria chimică și 20% pentru utilizări energetice.
În viitorul apropiat, datorită creșterii continue a cererii de metanol în domeniul chimiei, se prevede o disponibilitate mică pentru sectorul energetic (tabelul 1).

Tabelul 1

PERSPECTIVELE CERERII DE METANOL PE PLAN MONDIAL
(mil. t)

Domeniul	1987	1988	1989	1990	1991
Formaldehidă	4,8	4,9	5,0	5,0	5,1
DMT	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7
Acid acetic	1,0	1,2	1,3	1,4	1,4
MTBE	1,3	1,7	2,0	2,2	2,4
Metacrilat de metil	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Benzină/carburant	1,9	1,6	1,5	1,5	1,5
Solvenți	1,8	1,9	1,9	2,0	2,0
Altele	4,3	4,6	4,8	4,9	5,0
Total	16,1	16,9	17,6	18,1	18,5
Capacitate de producție	18,7	19,1	20,0	20,0	20,0
% utilizare din capacitate	86	88	88	91	92

n ipoteza unei dezvoltări ulterioare a pieţei energetice a metanolului, vor fi construite noi instalaţii. Aceasta va fi posibil în zone în care gazele naturale sînt disponibile la un preţ foarte scăzut. Tabelul 2 prezintă o estimare a costului metanolului într-o nouă instalaţie cu o capacitate de producţie de 2000 t/zi; instalaţia este apreciată să utilizeze o tehnologie industrială actuală şi este localizată într-o ţară din Africa (zona mediteraneană).

Tabelul 2

COSTURILE PRODUCŢIEI METANOLULUI

Sediul instalaţiei	Africa (zona mediteraneană)		
Capacitatea instalaţiei	680 mii t/an		
Costul investiţiei (1988)	262 mil. $		
Profit din capitalul investit	15%/an		
Recuperare de capital	15 ani		
Costul gazelor naturale, $/mil. Btu	0,25	0,75	1,25
Costul producţiei, c/USG			
Materii prime	2,22	6,67	11,12
Alte variabile	9,54	9,54	9,54
Costuri variabile	11,76	16,21	20,66
ROI	17,27	17,27	17,27
Recuperare capital	7,68	7,68	7,68
Costuri fixe	24,95	24,95	24,95
Total, c/USG	36,71	41,16	45,61
$/tonă	122,40	137,30	152,10

Costul variază, deci, între 122 şi 152 $/t, în funcţie de preţul gazelor naturale. Presupunînd un cost de transport de 15 $/t, costul relativ CIF Italia, de exemplu, ar trebui să fie cuprins între 137 şi 167 $/t.

Datorită perfecţionărilor ulterioare ale tehnologiei (în special noi catalizatori pentru obţinerea gazului de sinteză mai economic) care sînt în cercetare în cadrul multor societăţi, este probabil că se va produce o reducere a costului metanolului.

Firma ENEL, Italia, a studiat posibilitatea utilizării metanolului în turbinele cu gaz pentru producerea de energie electrică. Combustibilii convenţionali sînt gazele naturale şi motorina. Una din principalele caracteristici ale turbinei cu gaz este posibilitatea utilizării diferiţilor combustibili (lichizi sau gazoşi). Combustibilul cel mai mult utilizat este gazul natural, care alimentează peste 50% din turbinele instalate. Multe instalaţii folosesc, în afară de gaze naturale, şi combustibili lichizi (motorină, benzină, nafta etc.) pentru a avea o flexibilitate mai mare în ceea ce priveşte economicitatea acestora. Metanolul, ale cărui proprietăţi sînt prezentate în tabelul 3, poate fi utilizat în turbinele cu gaz, atît în formă lichidă, cît şi gazoasă, fără să fie nevoie de modificări mari ale sistemului combustibil.

Instalaţia de cogenerare alimentată cu metanol presupune următoarele obiective:

— realizarea unei economii de energie în cazul producerii separate a energiei termice şi electrice;

— furnizarea energiei electrice prin servicii continue.

Instalaţia va cuprinde: un turbogenerator de 25 MW, acumulator de energie electrică de 90 MW/h, staţie de pompare pentru circularea apei presurizate.

Consumul de gaze naturale (putere calorifică inferioară 8 543 kcal/Nm³; 11 870 kcal/kg) este de 6 750 kg/h; consumul de metanol este de 16 800 kg/h. Costurile de investiţii ale unei instalaţii alimentate cu metanol diferă de cele ale uneia alimentate cu gaze naturale, deoarece necesită o depozitare adecvată a carburantului şi o schimbare a sistemului de alimentare a combustibilului la turbină. Faţă de gazele naturale, metanolul

Tabelul 3

PRINCIPALELE PROPRIETĂŢI ALE METANOLULUI

Carbon	37,9% (în greutate)
Hidrogen	12,5% (în greutate)
Oxigen	49,6% (în greutate)
Sulf, azot	absente
Cenuşă	absentă
Tensiune de vapori	0,32 bari (37,8°C)
Viscozitate	0,6 cSt (37,8°C)
Lubrifiere	Slabă
Punct de congelare	−97°C
Căldură specifică	0,6 kcal/kg °C
Tensiune superficială	22,6 dini/cm (20°C)
Solubilitate în apă	100% (la 15,5°C)
Putere calorifică superioară	5 416 kcal/kg
Putere calorifică inferioară	4 761 kcal/kg
Punct de inflamabilitate	12,2°C
Limită de inflamabilitate	6,7−36% (în volum)
Temperatură de autoaprindere	464°C
Temperatură teoretică a flăcării	1 898−1 943°C
Raport arie/combustibil	6,4

Tabelul 4

VARIAŢIA INVESTIŢIILOR (mil. lire italiene)

	Gaze naturale	Metanol
Emisii de NO_x	50 p.p.m.	20 p.p.m.
Depozitarea combustibilului	+1 000	+1 000
Schimbarea sistemului de alimentare a combustibilului	+80	+80
Sistemul de reducere a NO_x	−250	−2 100
Variaţiuni totale	+830	−1 020

are emisii de NO_x mult mai scăzute, ceea ce este foarte important. În tabelul 4 se prezintă variaţia investiţiilor cînd se utilizează gaze naturale sau metanol.

Preţul de vînzare a metanolului este în concurenţă cu cel al altor combustibili. Viitoarele progrese tehnologice vor permite reducerea esenţială a costului de producţie, dar nu în măsură să elimine diferenţa actuală faţă de gazele naturale. Probabil, va deveni competitiv cu motorina. Pentru toate ţările care importă energie, metanolul are un potenţial strategic esenţial din punctul de vedere al mediului înconjurător.

La Rivista dei Combustibili, 43, nr. 6, 1989, p. 212.

L.P.

Situaţia îngrăşămintelor cu fosfor pe plan mondial, în anul 1987/1988

Creşterea producţiei mondiale de îngrăşăminte cu fosfor care s-a remarcat din 1985/1986, s-a menţinut şi în anul 1987/1988. Astfel, creşterea a fost de 4,1%, ajungînd la 3,79 mil. t P_2O_5. În acelaşi an, consumul a fost de 3,65 mil. t P_2O_5, reprezentînd o creştere de 5,2% faţă de 1986/1987. Dezvoltarea puternică a producţiei de îngrăşăminte cu fosfor s-a datorat, în principal, creşterii mari a producţiei, cu 897 000 t P_2O_5, în ţările cu economie planificată din Asia (R. P. Chineză, R. P. Vietnam şi Coreea de Nord).

Comerţul mondial cu îngrăşăminte cu fosfor s-a dezvoltat,

trecînd de la 8,35 mil. t P_2O_5 în 1986, la 8,95 mil. t P_2O_5 în 1987. În timp ce consumul de îngrăşăminte cu fosfor a scăzut în Europa de vest, exportul din această zonă a crescut cu 15,8% între 1986 şi 1987.

Phosphorus and Potassium, nr. 162, iul./aug. 1989, p. 31.

L.P.

Situaţia fibrelor chimice pe plan mondial

În anul 1988, piaţa de fibre chimice din ţările cu industrie dezvoltată s-a caracterizat prin trecerea, de la creşterea cantitativă, la dezvoltarea calitativă. Aceasta a însemnat o ofertă optimă, de specialităţi, produse de marcă şi produse în vrac, competitive. Producţia cantitativă s-a realizat în ţările cu comerţ de stat, în ţările mediu dezvoltate şi în ţările în curs de dezvoltare. În ţările industrializate, mărirea capacităţilor nu înseamnă întotdeauna mărirea cantităţii, ci tehnologii inovative sau fibre şi fire fibrilare fine, care permit mărirea lungimii acestora. Din acest motiv, producţia din ţările industrializate constituie totuşi 48% din producţia mondială (21% S.U.A., 18% Europa de vest, 9% Japonia). Pe plan mondial, producţia de fibre chimice a ajuns la 18,6 mil. t, rata de creştere fiind totuşi mai scăzută în 1988, de 3,8%, faţă de 5,7%, în 1987, şi 4,1%, în 1986.

Dintre ţările capitaliste, Europa de vest s-a situat pe primul loc, cu o creştere de 1,7% faţă de 1987.

Tabelul 1

EVOLUŢIA PRODUCŢIEI DE FIBRE CHIMICE PE PLAN MONDIAL
(mii t)

Anul	Europa de vest	S.U.A.	Japonia	Alte ţări	Total mondial
1970	2 634	2 260	1 511	1 989	8 394
1975	2 622	2 983	1 435	3 637	10 677
1980	2 967	3 898	1 811	5 625	14 301
1981	3 115	3 909	1 779	5 828	14 631
1982	2 901	3 167	1 735	5 794	13 597
1983	3 058	3 654	1 765	6 373	14 850
1984	3 219	3 571	1 810	7 181	15 781
1985	3 294	3 524	1 812	7 697	16 327
1986	3 236	3 639	1 739	8 380	16 994
1987	3 276	3 861	1 707	9 114	17 958
1988	3 332	3 918	1 712	9 675	18 637
Modificări 1988/87	+1,7%	+1,5%	+0,3%	+6,2%	+3,8%

În cadrul fibrelor sintetice, cel mai mare procentaj de producţie s-a obţinut în alte ţări decît cele din Europa de vest, S.U.A. şi Japonia, deşi expansiunea a fost mai redusă decît în anii precedenţi (1987: +10,6%, 1986: +11,1%). Această încetinire s-a datorat lipsei de materii prime pentru fibrele poliesterice, astfel că nu s-au utilizat în totalitate capacităţile de fibre filate, precum şi creşterii reduse a exportului de textile şi îmbrăcăminte. În Statele Unite, s-a înregistrat un plus de numai 1,5% faţă de anii precedenţi, cînd s-a înregistrat o creştere de 6,3% (în 1987) şi 2,8% (în 1986).

În anul 1988 au continuat modificările din cadrul structurii producţiei de fibre sintetice. Astfel, fibrele poliesterice au constituit 53% din producţie, în timp ce producţia de fibre poliamidice s-a redus cu 24%.

În domeniul fibrelor acrilice şi la celelalte fibre sintetice (de exemplu: polipropilenice, PVC, Elasthan), s-au realizat creşterile din anul precedent, de 17 şi respectiv, 6%.

Producţia de fibre poliamidice a fost de 3 704 mii t, înregistrîndu-se o creştere de 2% faţă de 6% în 1987. Această scădere se datorează, în special situaţiei din S.U.A., unde producţia a scăzut cu 5,3%. Producţia de fire filamentare

Tabelul 2

PRODUCŢIA DE FIBRE SINTETICE PE PLAN MONDIAL
(mii t)

Anul	Europa de vest	S.U.A.	Japonia	Alte ţări	Total mondial
1970	1 503	1 553	1 019	734	4 809
1975	1 855	2 513	1 044	2 049	7 461
1980	2 160	3 348	1 378	3 893	10 779
1981	2 341	3 381	1 351	4 094	11 167
1982	2 189	2 713	1 320	4 181	10 403
1983	2 360	3 181	1 340	4 659	11 540
1984	2 521	3 135	1 391	5 347	12 394
1985	2 661	3 094	1 424	5 914	13 093
1986	2 638	3 181	1 382	6 570	13 771
1987	2 671	3 383	1 367	7 263	14 684
1988	2 696	3 435	1 379	7 785	15 295
Modificări 1988/1987	+0,9%	+1,5%	+0,9%	+7,2%	+4,2%

poliamidice pentru scopuri industriale s-a mărit cu 3,6% faţă de cea a poliestericelor, cu o creştere de 8,6%.

Producţia de fibre poliesterice constituie mai mult de jumătate din producţia mondială de fibre sintetice ajungînd la 8122 mil. t. în 1988. Rata de creştere, de 7%, este cea mai mare faţă de toate celelalte fibre, deşi este mai mică decît în 1987 (+10%). Dezvoltarea se datorează creşterii producţiei cu +9% în ţările neindustrializate. Participarea acestor ţări la producţia mondială a fost de 61%. Firma Hoechst produce o treime din producţia mondială de fire filamentare poliesterice, pentru cordul de anvelope, iar în S.U.A. se produce 52%. Firma Hoechst intenţionează să intensifice piaţa de corduri de anvelope din fibre poliesterice din Europa de vest, care, în prezent, consumă numai aproximativ 10 000 t fibre poliesterice, faţă de 45 000 t mătase artificială şi aproximativ 35 000 t fibre poliamidice.

Tabelul 3

CAPACITĂŢILE DE PRODUCŢIE ALE INSTALAŢIILOR DE FIBRE POLIESTERICE, ÎN ŢĂRILE CAPITALISTE, ÎN 1989

Firma	mii t
Hoechst Gruppe	900
E.I. Du Pont de Nemours	750
Toray Industries Inc.	460
Akzo NV	380
Formosa Plastics Corp.	320
Teijin Ltd.	300
Far Eastern Textile Ltd.	290
Sterling Chemicals Inc.	250
Rhône – Poulenc SA	240
Sam Yang Co (Rok)	180
Shinkong Synthetic Fibres Corp.	180
Imperial Chemicals Ind.	160
Eastman Kodak Co.	140
Sunkyong Fibres Ltd.	135
Hualon Corp.	135
Total	10 200

În Europa de vest, există supracapacități de fibre acrilice: capacitățile sînt de 900 000 t, în timp de consumul este de circa 600 000 t. Cu ani în urmă, se exporta o mare cantitate, din care jumătate numai în China. Între timp, atît în China, cît și în alte țări din Orientul Îndepărtat s-au construit instalații pentru acoperirea necesarului intern. În 1988, în Europa de vest, producția a scăzut puternic (−7%), ca și desfacerea și prețurile. De asemenea, producția s-a redus în S.U.A. (−1%) și în Japonia (−12%). În anul în curs, se prevede o reducere continuă a cererii (aproximativ −10%).

Totuși, producția de fibre acrilice s-a mărit cu 4% în țările neindustrializate, iar aportul acestora pe piața mondială s-a mărit, de la 41, la 43%. Pe plan mondial, producția a scăzut cu 1%, la aproximativ 2,514 mil. t (prima dată după 1982).

Producția de fibre celulozice pe plan mondial s-a mărit, în 1988, cu 2,1%, ajungînd la 3,342 mil. t. Firele filamentare au avut o creștere de 2,9%, ajungînd la 2,398 mil. t, față de firele filate, a căror creștere a fost de 1,7%, respectiv, 944 000 t. În Japonia, producția a scăzut cu 2%, în timp ce, în S.U.A. a crescut cu 1,5% (firele filamentare: +12%, firele filate: −3,4%). În țările neindustrializate, creșterea a fost de 2%.

În Europa de vest, situația a fost favorabilă. Datorită tendințelor modei, cererile au fost frecvent foarte mari, deși producția s-a mărit cu 5%. Cu toate acestea, din cauza instabilității modei nu se vor extinde capacitățile. Aproximativ 55% din firele filamentare și o treime din firele filate sînt utilizate în sectorul îmbrăcămintei. Pentru industria textilă, fibrele viscozice reprezintă un exemplu de adaptare flexibilă la cerințele pieței.

Prețurile materiilor prime utilizate în fabricarea fibrelor chimice au avut o mare influență asupra dezvoltării acestui sector. În timp ce în Europa de vest, prețul pentru materii prime pentru fibrele viscozice au rămas oarecum la același nivel, au crescut puternic prețurile materiilor prime pentru poliesteri și, în măsură mai mică, pentru poliamidă. Prețurile pentru produsele intermediare utilizate în fabricarea fibrelor poliesterice, respectiv, ale etilenglicolului și ale DMT, s-au dublat. La mărirea prețului acidului tereftalic (TPA) foarte pur au contribuit și noile instalații de mari dimensiuni de poliester din Taiwan, Coreea de Sud și China.

Cererea de TPA a crescut pe plan mondial, în 1988, cu 14%, din care 8% pentru fibrele poliesterice; creșterea se datorează, parțial, și trecerii de la DMT la TPA. Se prevede că participarea TPA în cadrul materiilor prime pentru poliester se va mări în perioada 1985−1995, de la 54, la 66%.

În anul în curs, a continuat mărirea prețului la materiile prime. Pentru primul trimestru 1989 Hoechst a anunțat măriri de prețuri de 25−90% (TPA, *p*-xilen, celuloză, propilenă).

Dificultățile legate de materia primă din 1988 au fost depășite de către întreprinderile vest-europene în a doua jumătate a anului. Această situație a influențat și nivelul veniturilor. La fibrele acrilice, situația este pozitivă, la fel la firele pentru covoare și, în special, la fibrele tehnice (datorită importurilor mărite de fire poliesterice din S.U.A.). La acestea, se includ și fibrele textile și tehnice din poliamidă, precum și fibrele viscozice. Fibrele tehnice și fibrele de calitate superioară, care nu sînt fabricate în alte țări, au contribuit la mărirea veniturilor din țările vest-europene (aproximativ un sfert). și la mărirea volumului de producție (aproximativ o zecime).

Importurile de fibre chimice, în Europa de vest, au crescut în 1988 cu 2%, la 2 016 000 t (nivelul din 1980), după 2 ani de regres. La exporturi, cantitatea a scăzut cu 2%, la 607 000 t, după creșterea de 11% din 1987.

Dezvoltarea din 1988 se datorează măririi cererii din industria automobilelor, în special, de anvelope. În acest cadru, s-a mărit necesarul de fibre tehnice.

Chemische Industrie, nr. 5, 1989, p. 34.

L.P.

tehnico-științifice

Membranele fabricate în Franța

Tehnica membranelor este utilizată la concentrarea, separarea, purificarea și sterilizarea diferitelor materii într-un domeniu larg, de la tehnica nucleară și electronică, industria chimică, pînă la industria alimentară și biotehnică.

Piața mondială este într-o continuă dezvoltare. Dacă în 1986, volumul de module cu membrane era în valoare de aproximativ 1,1 mrd. $, în următorii zece ani acesta se va tripla. Dintre țările capitaliste, Europa de vest produce 31% din totalul modulelor cu membrane, Statele Unite, 44%, iar Japonia, 23%.

La confecționarea propriu-zisă a membranelor, ponderea Europei este de 16−20%, în timp ce producția de instalații este de 35%, aproape egală cu cea din Statele Unite. Franța are o bogată experiență în tehnica membranelor. De exemplu, firma SFEC, care aparține de Centrul de Energie Atomică (CEA), a realizat o membrană anorganică pe bază de carbon poros, acoperită pe ambele părți cu ZrO. La scurt timp, filiala CGE „Ceraver" a început producția de membrane de oxid de aluminiu pentru microfiltrare. Firma SFEC a fost preluată în 1987 de Rhône Poulenc și, împreună cu secția de tehnica membranelor, a fost transformată într-o nouă filială Tech.-SEP. În același an, Ceraver a fost preluată de firma americană Alcoa, cu denumirea SCT (Société des Ceramique Technique) și a fost integrată în tehnica separării.

Cu membranele din a treia generație, se ocupă filiala Pechiney, LCL, care se concentrează pe dezvoltarea membranelor numai din carbon. Această firmă a confecționat membrane concepute special pentru filtrarea în curent transversal. Firma Framatome încearcă să aplice experiența acumulată în tehnica nucleară, respectiv, aplică micro și ultrafiltrarea la decontaminarea circulației primare „calde" sau osmoza dinamică reversibilă la purificarea apei reziduale din centralele nucleare. În aceste două scopuri, Framatome, împreună cu Poral, filiala firmei Pechiney, a dezvoltat membrane anorganice, care vor fi aplicate din ianuarie 1990.

Tema principală a cercetării este dezvoltarea sistemelor și procedeelor complete, care vor fi aplicate în scopuri industriale. Firma Ceram-Filtre produce membrane anorganice din oxid de aluminiu pe carbură de siliciu, care sînt utilizate mai mult în S.U.A., Japonia și alte țări europene decît în Franța.

Tech-Sep și SCT se concentrează, în prezent, pe îmbunătățirea sistemelor de membrane existente. Deși cele două firme au domenii diferite, încearcă să-și extindă ofertele și se află în concurență directă. Un exemplu tipic este membrana din oxid de aluminiu cu un strat activ de oxid de zirconiu, introdusă pe piață de SCT pentru ultrafiltrare.

Poziția Franței pe piața de membrane anorganice se datorează avantajelor acestora, în comparație cu materiile organice. Acestea sînt foarte rezistente la temperaturi înalte și permit sterilizarea cu abur cald. Membranele anorganice sînt rezistente la acizi și baze puternice, precum și la substanțele chimice corosive, au rezistență mecanică ridicată, permit trecerea unor curenți puternici și pot fi utilizate și la filtrarea fluidelor cu viscozitate mare. În Franța, aplicarea membranelor în biotehnologia industrială a avut loc mai tîrziu decît în alte țări europene dezvoltate. Se va intensifica aplicarea membranelor, de exemplu la îndepărtarea produselor de fermentație prin ultrafiltrare sau prepararea vaccinurilor și a enzimelor. O problemă critică în biotehnologie și farmacie este purificarea apei uzate.

În Franța, apa distilată de două ori este considerată suficient de sterilizată pentru injecții. Pentru toate celelalte scopuri este admisă utilizarea apei demineralizate și eliberate de pirogeni, prin ultrafiltrare. Firma Tech-Sep a construit o instalație cu membrane Carbosep, cu care se recondiționează, zilnic, cîțiva m^3 apă. Aceste membrane funcționează la

temperatura de 40–80°C şi sînt utilizate la obţinerea apei sterilizate şi fără conţinut de pirogeni. (Debitul: 300 l/h/m² la 40°C; 600 l/h/m² la 80°C) sau la îndepărtarea pirogenilor din soluţiile de antibiotice sau aminoacizi, la temperatura camerei.

Firma Rhône-Poulenc deţine primul loc pe piaţa Europei de vest în domeniul vopselelor aplicate electroforetic în industria automobilelor cu ajutorul sistemelor Peleiade. Aceste sisteme sînt formate dintr-o combinaţie de membrane din polisulfonă sulfurată sau din fluorură de poliviniliden, strînse într-un pachet plan şi sînt utilizate în ultrafiltrare (masa moleculară 5 000–500 000) şi în microfiltrare (mărimea porilor 0,05–1 μm).

În cadrul proiectului Eureka DDS şi Lionnaise des Eaux, s-a planificat utilizarea membranelor organice pentru ultrafiltrarea apei potabile.

În acest domeniu, documentaţia daneză din tehnica membranelor se completează cu experienţele franceze din domeniul recondiţionării apei, astfel că se vor construi mai multe instalaţii de recondiţionare a apei pe bază de membrane. Prima instalaţie a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1988, în Amoncourt (Haute-Saône). Aceasta livrează zilnic 160 m³ apă potabilă.

Membranele descrise sînt utilizate aproape exclusiv în ultrafiltrare şi microfiltrare. Conform unui studiu al ICI, în 1986, acestea constituiau jumătate din piaţa mondială. Pe lîngă procedeele menţionate, există şi alte procedee care vor fi utilizate la scară industrială. Dintre procedeele care sînt în curs de dezvoltare în Franţa, fac parte electrodializa şi pervaporaţia. Firma SRTI a dezvoltat un procedeu de electrodializă denumit Aqualizer. SRTI a fost preluată în 1988 de către firma de inginerie Corning France din grupul Thomson. Procedeul dezvoltat de SRTI se caracterizează prin utilizarea unei celule de electrodializă cu grosimea de 0,4 mm. Avantajul constă în reducerea polarizării şi a puterii electrice necesare. Sistemul este indicat în tratarea fluidelor cu un conţinut redus de materii şi are un randament de 90–95%.

Membranele din instalaţiile care utilizează procedeul Aqualyzer, care pe plan mondial însumează 20 000 m², sînt, în prezent, de origine japoneză. Japonia este principalul producător de membrane de electrodializă, iar în Franţa se fac cercetări intensive. La Framatome, cercetările de electrodializă au ca scop recondiţionarea borului. Această firmă colaborează cu o serie de cercetători independenţi (Chapiro în Thiais, Gavach în Montpellier şi Buret în Créteil), cu ACOM şi Corning France pentru utilizarea industrială a membranelor schimbătoare de anioni, dotate radiochimic, pe bază de teflon.

Pe lîngă utilizarea primară a electrodializei (recuperarea sărurilor metalice din apele galvanice uzate) s-au deschis noi posibilităţi de utilizare, ca de exemplu înlocuirea sau completarea procedeului de schimb de ioni pe bază de răşini sintetice, în vederea avantajului de reducere a pierderilor. Alte exemple de utilizări sînt: extracţia impurităţilor anorganice în solvenţi organici, recuperarea şi purificarea aminoacizilor şi a oligopeptidelor şi concentrarea băilor acide din industria chimică. Conform studiului ICI, aceste domenii reprezintă, în prezent, aproximativ 5% din piaţa mondială de membrane, dar în următorii 10 ani, procentul se va dubla. De curînd, în industrie a fost introdus procedeul de pervaporizare sau separare prin evaporare. În acest domeniu sînt cercetări în curs, în cadrul firmelor Louis Neél (Toulouse) şi LCL, care au achiziţionat întreprinderea germană GFT. Aceasta din urmă deţine mai multe instalaţii mici pentru deshidratarea etanolului, cu puterea de 10 m³/zi. Pentru o instalaţie cu puterea de 150 m³ etanol/zi, se foloseşte o membrană dintr-un sistem hidrofil combinat din alcool polivinilic şi poliacrilonitril, care permite trecerea apei şi reţine alcoolul. Acest procedeu este mult mai economic decît procedeul clasic de distilare azeotropică. Membranele hidrofile sînt utilizate şi pentru deshidratarea altor solvenţi, ca de exemplu izopropilalcoolului. În afară de acestea, există şi membrane hidrofobe de pervaporizare cu un strat de silicon, utilizate la extragerea alcoolului din băuturi. Acest procedeu va fi continuat în cadrul colaborării germano-franceze; 30 de cercetători vor efectua lucrări de cercetare în universităţi din R. F. Germania, iar membranele vor fi confecţionate la LCL, în instalaţiile din Pagny-sur-Moselle, unde, în septembrie 1988 a intrat în funcţiune o instalaţie specială de producţie.

Datorită dezvoltării membranelor cu selectivitate mare, se vor deschide noi alternative tehnice pentru separarea apei şi a solvenţilor organici. Una dintre temele de cercetare este îmbunătăţirea selectivităţii. Centrul de cercetări ştiinţifice CMRS (Centre National de la Recherche Scientifique) a organizat două grupe de lucru pentru coordonarea cercetării în sectorul membranelor. Firma GIE Techno-Membranes din Montpellier constituie o legătură între cercetare şi industrie.

Aceasta deţine şapte laboratoare cu aproximativ 200 de cercetători, din care 80 se ocupă numai cu membranele. Programele de cercetare se concentrează pe două direcţii principale: dezvoltarea şi testarea noilor procedee şi dezvoltarea şi testarea membranelor pentru ultra-, micro- şi hiperfiltrare, precum şi pentru electrodializă. În afară de membranele anorganice şi organice, în următorii cinci ani se vor dezvolta şi membranele hibride prin acoperirea organică a unui suport anorganic sau prin acoperirea anorganică a unui suport organic. Pentru membranele organice rezistente la acizi şi baze se vor utiliza două noi lanţuri de polimeri anorganici, polisiloxanii şi polifosfazenele. Programul de cercetare al Tech-Sep cuprinde, de asemenea, dezvoltarea procedeelor de absorbţie şi de schimb de ioni, prin utilizarea membranelor hibride.

Firma Framatome testează, în prezent, module tubulare de membrane din membrane celulozice dotate pentru decontaminarea lichidelor radioactive cu o concentraţie redusă de ioni. Aceste membrane acţionează concomitent cu microfiltre şi ca schimbători de ioni şi sînt dotate radiochimic.

Chemische Industrie, nr. 7, 1989, p. 48.

L.P.

Un nou îngrăşămînt utilizat pentru reducerea solubilizării azotatului în sol

Protecţia mediului înconjurător a devenit o problemă majoră în Europa de vest. În acest sens, industria de îngrăşăminte a fost înscrisă printre principalele sectoare cu grad înalt de poluare, atît în instalaţiile producătoare, cît şi prin acţiunea produselor. Pentru rezolvarea acestor probleme, o serie de firme şi-au extins cercetările. Astfel, firma BASF a luat măsuri drastice pentru a opri poluarea în instalaţiile sale de îngrăşăminte din zona Rinului, de la Ludwigshafen. Această firmă a introdus un nou îngrăşămînt cu azot cu scopul de a reduce solubilizarea azotatului în sol. Soluţiile practice în problemele solubilizării azotatului, în zonele agricole, sînt: metodele de producere a culturilor, fertilizarea echilibrată şi conducerea optimă a culturilor. O altă posibilitate poate fi utilizarea unui nou îngrăşămînt chimic, care, datorită compoziţiei sale şi a modului de acţiune, poate reduce solubilizarea azotatului în sol. După mai mulţi ani de cercetare exhaustivă, firma BASF a introdus de curînd produsul Basammon extra 25, un îngrăşămînt cu amoniu stabilizat. Acesta este un azotat de amoniu cu un conţinut total de azot de 25%. Din acest total, 18,2% constă din amoniu – N şi numai 4,8% ca azotat–N. Stabilizarea amoniului este asigurată cu 2% diciandiamidă-N. Îngrăşămîntul, de asemenea, conţine 16% sulf, care, astfel îl face capabil să mărească aprovizionarea cu sulf în culturi. La dezvoltarea produsului, BASF a evaluat dinamica azotatului în sol. Există două fracţii în azotul din sol: N-legat organic (humus) care reprezintă partea majoră şi N-mineral. N-organic poate fi transformat în N-mineral printr-un proces de mineralizare. Amoniul este transformat, în condiţii normale, în azotit, care apoi este transformat în azotat. Plantele pot absorbi, atît amoniu, cît şi azotat. Totuşi, amoniul este puţin imobil în sol, în timp ce azotatul uşor-mobil este transportat în plante prin fluxul transpiraţiei. Din cauza acestei mobilităţi, azotatul care nu a fost absorbit de plantă poate să se solubilizeze într-un strat mai adînc al solului şi, astfel, se pierde. În scopul de a minimaliza solubilizarea, a fost redusă transformarea amoniului în azotat. Aceasta poate fi asigurată prin utilizarea inhi-

bitorului de nitrifiere, diciandiamidă (DCD), pe care BASF l-a numit comercial „Ensan" şi care nu lasă nici un reziduu în sol.

Ensan este un compus netoxic care permite îngrăşămintelor cu azot să fie ţinute în stratul superior arat mai multe săptămîni. Analizele concentraţiei azotatului în apa de percolare sub un sol nisipos, arată că, în medie, după şapte ani, adăugarea produsului Ensan duce la o reducere în proporţie de 27% a concentraţiei de azotat. Efectul produsului Basammon extra 25 a fost chiar mai pronunţat în anii cu precipitaţii intense primăvara. Experienţele au arătat că o cantitate mică, însă eficientă, de azotat (4,8%) aprovizionează cultura cu azotul necesar imediat după aplicare, astfel, favorizînd dezvoltarea în faza de plantă tînără. Amoniul este treptat transformat în nitrat odată cu descompunerea produsului Ensan şi, astfel, disponibilitatea de îngrăşămînt cu azot pentru rădăcina plantei este mărită.

Datorită raportului amoniu/azotat şi a efectului produsului Ensan, aplicaţia îngrăşămîntului Basammon extra 25 poate fi redusă la două sau chiar una, în cazul culturilor de cereale puţin intensive. O singură aplicare este, de asemenea, recomandată pentru cartofi, orz, porumb şi sfeclă de zahăr. Solurile tipice uşoare, nisipoase, în care cresc cartofii, oferă o creştere a riscului solubilizării îngrăşămintelor cu azot. Cu amoniu stabilizat, aplicarea îngrăşămîntului este mai puţin dependentă de condiţiile de vreme favorabilă, astfel, permiţînd agriculturii o aplicare mai flexibilă.

Basammon extra 25 a fost lansat pentru prima oară în iulie 1989, în R.F. Germania şi în Franţa. Deşi preţul este, în medie, cu 35% mai mare decît al îngrăşămintelor cu azot convenţionale, vînzările depăşesc aşteptările. Firma BASF intenţionează să vîndă produsul în ţările Europei de vest interesate şi prevede să asigure, în final, vînzări de aproximativ 100 000 t/an. Oferind o reducere a solubilizării azotatului, Basammon extra 25 răspunde la o serie de probleme de poluare a mediului înconjurător. Prin creşterea eficienţei îngrăşămintelor cu azot şi prin reducerea numărului de aplicări per cultură, precum şi datorită faptului că este mai puţin dependent de condiţiile vremii, produsul se pare că va fi mult solicitat.

Fertilizer International, nr. 276, aug. 1989, p. 19.

L.P.

Obţinerea etilenglicolului prin procedeul de hidroformilare a formaldehidei

În general, industria chimică nu satisface cererea de produse fabricate din etilenă şi propilenă. Pentru asigurarea necesarului permanent din industria petrochimică şi a maselor plastice cu aceste materii prime sînt necesare linii de prelucrare avansată a ţiţeiului cu conţinut de 18% benzine adecvate pentru obţinerea olefinelor. În consecinţă, sînt necesare programe alternative, de preferinţă cu prelucrarea materiilor prime indigene.

În R. F. Germania, de exemplu, în uzinele firmelor Rheinische Braunkohlenwerke AG şi Berrenrath, recent, s-a pus în funcţiune o instalaţie de gazeificare a cărbunelui din generaţia a II-a. Aceasta include procesul Winkler la temperaturi înalte (procesul HTW), sinteza metanolului în uzinele din Weseling şi prelucrarea acestuia în continuare.

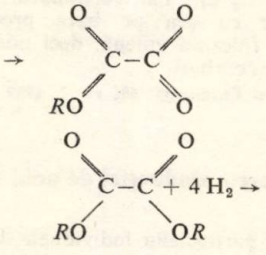
În articol se prezintă cercetările preliminare ale procedeelor de fabricare ale etilenglicolului din CO şi H_2 via metanol şi formaldehidă şi nu din benzină care este în general mai scumpă şi mai deficitară.

Caracterizarea procedeelor de fabricare a etilenglicolului şi a glicolaldehidei din CO şi H_2 este prezentată în tabelul 1. Scopul lucrărilor privind tehnologia de fabricare a etilenglicolului din CO şi H_2 este încercarea de a elimina cracarea termică a hidrocarburilor la etilenă care necesită investiţii mari şi este relativ neeficientă; din această etilenă se obţine oxid de etilenă prin oxidare cu catalizator de argint urmînd hidratarea la etilenglicol.

În anul 1971, cercetătorii de la firma UCC au descoperit posibilitatea obţinerii directe din CO şi H_2 peste un catalizator de rodiu. Schema instalaţiei pilot pentru acest procedeu duce la o presiune de 100 MPa. Gazul de sinteză reacţionează într-un reactor tip autoclavă, care conţine soluţia de catalizator la tempraturi cuprinse între 495–535 K. Amestecul de reacţie se separă în două separatoare montate în serie, în fază lichidă şi gazoasă. Lichidul trece în coloana de stripare în care, din soluţia de catalizator, se îndepărtează produsul prin metode de antrenare în contracurent prin amestec $CO+H_2$. Soluţia de catalizator purificată se recirculă în proces. Produsele secundare sînt: metanolul, şi glicerina.

În acest procedeu, o activitate catalitică similară cu cea a rodiului o are şi ruteniul, dar acesta catalizează în grad mai ridicat formarea metanolului. Sinteza directă a etilenglicolului cu catalizator de cobalt, rodiu, ruteniu, se studiază în cadrul firmelor UCC, Du Pont şi altele, care dispun de unităţi de cercetare flexibile. Necesitatea utilizării presiunii foarte ridicate şi problemele de durată de viaţă a catalizatorului fac ca acest procedeu să nu fie încă competitiv cu procedeul clasic pe bază de etilenă. Sînt necesari parametri mult mai blînzi în cazul reacţiei formaldehidei cu sin-

Tabelul 1

Tehnologia	Catalizatorul	Firma
Sinteză directă:	rodiu	Union Carbide
$2\,CO + 3H_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH$		
Sinteză indirectă:		
$HCHO + H_2 + CO \rightarrow HOCH_2CHO$	cobalt	Ajinomoto
	rodiu	Chevron
$HCHO + H_2O + CO \rightarrow HOCH_2COOH$	HF sau BF_3/HF	Chevron
$2ROH + 2CO + 1/2O_2 \rightarrow$	paladiu	
		
	sau	
	cupru	ARCO
	cromat de cupru	UB E
$\rightarrow HOCH_2CH_2OH + 2ROH$		
$2\,CH_3OH + 2\,NO + 1/2\,O_2 \rightarrow$		
$\rightarrow 2\,CH_3ONO + H_2O$		
$2\,CH_3ONO + 2CO \rightarrow$	fără catalizator	Procedeul GO
$\rightarrow CH_3OC-COCH_3 + 2\,NO$	de cupru	UBE + UCC
$CH_3OC-COCH_3 + 4\,H_2 \rightarrow$		
$\rightarrow HOCH_2CH_2OH + 2\,CH_3OH$		

gazul. Pentru aceasta, se cercetează cîteva variante.
conform procedeului elaborat de Du Pont, prima etapă constă în sinteza acidului glicolic în prezenţă de catalizator acid:

$$HCHO + H_2O + CO \rightarrow HOCH_2COOH$$

În continuare, acidul format se esterifică cu metanol, iar glicolatul de metil se hidrogenează:

$$HOCH_2COOH + CH_3OH \rightarrow HOCH_2COOCH_3 + H_2O$$

$$HOCH_2COOCH_3 + 2H_2 \rightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3OH$$

Dificultatea principală în acest procedeu este presiunea înaltă, 70–100 MPa. Etilenglicolul se obţine cu un randament de 50% faţă de CO şi de 70% faţă de hidrogen.
Firma Chevron a perfecţionat această transformare prin introducerea acidului fluorhidric în loc de acid sulfuric, ceea ce a permis reducerea considerabilă a presiunii. Multiplele perfecţionări (de exemplu formarea in situ a esterilor prin introducerea alcoolului în reactorul de carbonilare) fac ca acest procedeu să fie competitiv în raport cu cel clasic.
În procedeul de hidroformilare a formaldehidei, firma Monsanto a dezvoltat un catalizator pe bază de rodiu. La temperatura de 385–395 K şi 15 MPa, se obţine o conversie de 50% a formaldehidei, la etilenglicol şi aldehidă. Drept solvent, se foloseşte amida.
Această modificare s-a perfecţionat în cadrul altor firme, de exemplu prin utilizarea, drept catalizator, a unei răşini cationice puternic acide. În acest caz, conversia formaldehidei a crescut pînă la 85%. În prima fază a procedeului GO elaborat de firmele UCC-UBE, are loc reacţia metanolului cu oxidul de azot:

$$2CH_2OH + 2NO + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CH_3ONO + H_2O$$

Nitritul de metil se carbonilează la dimetiloxalat, care se hidrogenează la etilenglicol, la presiune de 3,5 MPa, cu catalizator de cupru. Avînd în vedere posibilitatea formării intermediarilor şi a complexului de rodiu, s-a considerat că, dintre procedeele discutate, cel mai potrivit este procedeul de hidroformilare a aldehidei.
Acest procedeu va fi folosit în Polonia. Drept solvent, se foloseşte metilpirolidona. Pentru asigurarea condiţiilor anhidre în timpul carbonilării, s-a folosit ca materie primă, paraformaldehida. Reactorul este confecţionat din oţel austenitic 1H18N9T. Gazul de sinteză s-a introdus în zona de reacţie, printr-o piesă poroasă din alamă cu dimensiunile medii de pori de 150 μm. S-a lucrat la presiuni pînă la 5–20 MPa şi concentraţii de paraformaldehidă în solvenţi, de 25–30%.
Presiunea are o mare influenţă asupra conversiei formaldehidei la etilenglicol, aldehidă glicolică precum şi metanol (ca principal produs secundar). Creşterea presiunii în intervalul 5-12MPa duce la o creştere liniară a cantităţii de metanol. Totodată, s-a constatat că randamentul maxim de etilenglicol şi aldehidă glicolică se obţine la 395–405 K; la temperaturi mai ridicate, randamentul de alcool metilic creşte în detrimentul concentraţiei produselor dorite. S-a constatat că, în conducerea procesului la presiune constantă, se poate modifica raportul glicol/aldehidă prin modificarea presiunii CO şi H_2. În prezenţa unui exces considerabil de hidrogen, se formează numai etilenglicol, iar lipsa de hidrogen duce la formarea, exclusiv, a aldehidei.
Din compararea procedeului de mai sus cu procedee catalitice similare, cu folosirea complexului de rodiu (de exemplu carbonilarea metanolului la acid acetic, hidroformilarea propilenei la aldehidă butilică) rezultă că pentru a obţine conversii similare, trebuie folosite concentraţii mult mai mari ale complexului $Rh(CO)_2(C_5H_7O_2)$ – 2 000–2 500 p.p.m. Rh, în condiţii industriale, în cazul hidroformilării formaldehidei la etilenglicol şi aldehidă.
Viteza volumetrică cu care se dozează formaldehida are influenţă deosebită asupra selectivităţii procesului. Odată cu creşterea vitezei, creşte formarea metanolului (produs secundar). Compoziţia optimă a produsului se obţine la o viteză volumetrică a formaldehidei, între 1–1,3 h^{-1}.
Pe baza rezultatelor obţinute, s-a efectuat o analiză economică comparativă a procedeului descris faţă de cel clasic pe bază de etilenă. În cheltuielile de fabricaţie, s-a ţinut cont de hidrogenarea amestecului finit de reacţie (pentru transformarea completă a formaldehidei în glicol) şi de separarea prin distilare a produselor în două coloane de rectificare montate în serie, prima funcţionînd la 27–30 kPa iar cealaltă, la 15–18 kPa. Din această comparaţie, rezultă că producerea etilenglicolului din CO şi H_2 este mai economică, în comparaţie cu cea pe baza procedeului clasic, folosind etilenă, deci pornind de la hidrocarburi.

Prezemysl Chemiczny, **68**, nr. 2, 1989, p. 73.
L.P.

Creşterea producţiei de acid sulfuric

Forma particulelor individuale de catalizator a avut întotdeauna un efect pronunţat asupra performanţelor sale. De mai mulţi ani, la fabricarea acidului sulfuric se utilizau catalizatori în formă de pelete cilindrice.
În ultimul timp s-au pus la punct catalizatori mai durabili care au particule cu o structură mai deschisă. Aceştia, avînd o suprafaţă mai mare şi o rezistenţă mai scăzută la curgerea gazului, duc la scăderea consumului de energie şi la o eficienţă mai mare a conversiei. Recent, societatea BASF a pus la punct catalizatori în formă de inele, care au nu numai caracteristici mai bune de cădere de presiune iniţială, dar sînt supuşi cu timpul la o creştere mai mică a căderii de presiune de-a lungul catalizatorului.
Aceşti catalizatori prezintă avantaje importante faţă de catalizatorii în formă de pelete, tradiţionali.

Sulphur, nr. 202, mai–iun. 1989, p. 27.
L.B

Un nou procedeu de reformare a hidrocarburilor

Societatea ICI a construit recent două instalaţii de producere a amoniacului, la Severnside, Avon. Una dintre trăsăturile distinctive ale procedeului LCA, pus la punct de ICI, este utilizarea căldurii de proces de la reformerul secundar, pentru a asigura întregul necesar de energie al reacţiei de reformare cu abur primar. Reformarea autotermică, cum a fost denumit acest procedeu, nu are o concepţie fundamental nouă. Ea nu a fost aplicată pînă acuma, deoarece într-o instalaţie de producere a gazului de sinteză proiectată să producă un amestec stoichiometric de azot/hidrogen pentru sinteza amoniacului se obţine insuficientă căldură de la reformerul secundar, pentru a realiza procesul de reformare primară. Societatea ICI a rezolvat această problemă prin schimbarea unei proporţii mai mari de încărcătură de reformare de la instalaţia de reformare primară, la cea secundară şi îndepărtarea excesului stoichiometric de azot într-o instalaţie PSA. În U.R.S.S. a fost pusă la punct o alternativă a acestui procedeu, avînd acelaşi obiectiv, în care se utilizează oxigen sau aer îmbogăţit cu oxigen pentru a permite o proporţie mai mare de încărcătură de reformare să fie condusă în instalaţia de reformare secundară, fără să se tulbure bilanţul stoichiometric al gazului de sinteză produs.
Acest ultim procedeu este utilizat la instalaţia de producere a amoniacului de la Complexul de îngrăşăminte cu azot de la Grodno.

Nitrogen, nr. 179, mai–iun. 1989, p. 16.
L.B.

Perfecţionarea tehnologiei cu strat fluidizat

Societatea Sulzer a perfecţionat aparatele cu strat fluidizat încorporate la schimbătoarele de căldură. De asemenea, a ameliorat rentabilitatea proceselor de uscare. Noua variantă de uscare permite transferul unei cantităţi mari de căldură chiar la temperatură joasă şi să nu se utilizeze decît cantităţi minime de gaz purtător de calorii. Reacţia de schimb este lipsită aproape complet de pierderi. Umiditatea produsului evaporat serveşte ca gaz de fluidizare. Consumul de căldură este minim şi procedeul produce foarte puţine emisiuni. De aceea, aproape toată energia cheltuită

în timpul uscării poate fi reutilizată sub formă de vapori de eşapament. Pentru a lărgi posibilităţile de utilizare a acestui sistem se fac cercetări privind accelerarea granulării şi structurarea tipurilor de produşi iniţial nefluidizabili, cum sînt nămolurile, pastele, suspensiile şi turtele de pe filtrele-presă.

Pulberi pentru ceramică fină

Societatea ATOCHEM a pus la punct, într-o staţie-pilot, fabricarea pulberilor pentru obţinerea ceramicei fine. Aceste materiale, obţinute printr-o tehnologie avansată, sînt utilizate pentru fabricarea preselor cu performanţe mari, utilizate în industria electronică şi mecanică. Piesele din ceramică sînt mai uşoare decît cele din metale, sau aliaje cunoscute şi au o rezistenţă superioară la căldură, frecare şi coroziune. Staţia-pilot fabrică pulberi de azotură de aluminiu şi de azotură de siliciu. Azotura de aluminiu are o conductivitate termică foarte bună şi, de aceea, se utilizează în electronică, unde poate înlocui alumina şi oxidul de beriliu la fabricarea suporturilor de circuite şi a cutiilor pentru circuite integrate. Ea poate, de asemenea, fi utilizată la confecţionarea barelor de luare a temperaturii în metale topite.

Pulberea de azotură de siliciu va fi utilizată pentru realizarea pieselor mecanice, înlocuind pe cele din metal. Paralel societatea ATOCHEM face cercetări privind produsele ceramizabile, cum sînt precursorii organometalici de tip silazani, destinaţi pentru fabricarea compozitelor, a acoperirilor sau a fibrelor.

Informations Chemie, nr. 297, aug.–sep. 1988, p. 123.

L.B.

·cooperare-dezvoltare

Societatea Albright and Wilson America's Inc. a dat în funcţiune la Charelston o nouă instalaţie de producere a triclorurii de fosfor. Instalaţia poate produce pînă la 30 000 t/an triclorură de fosfor.

Phosphorus and Potassium nr. 161, mai–iun. 1989, p. 8

L.B.

În Chile se va construi un nou complex de îngrăşăminte în apropiere de Valparaisv. Planul include o instalaţie pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 100 000 t/an P_2O_5. Acidul va fi utilizat pentru a produce 160 000 t/an. TSP, 80 000 t/an DAP şi o cantitate nespecificată de MAP. Proiectul va costa aproximativ 60 mil. dolari.

Phosphorus and Potassium, nr. 161 mai–iun. 1989, p. 9.

L.B.

Societatea State Organization for Minerals, care exploatează complexul de îngrăşăminte de la Al Qaim Irak, a prevăzut construirea de noi instalaţii pentru a dubla capacitatea de producere a NP şi NPK. În prezent, în acel loc, există instalaţii pentru producerea a 600 000 t/an TSP, 300 000 t/an MAP şi 300 000 t/an NP şi NPK. Proiectul cuprinde, de asemenea, construirea unor instalaţii de 2 mil. t/an acid sulfuric, 634 000 t/an acid fosforic 53%, 540 000 t/an TSP şi 520 000 t/an DAP, precum şi instalaţii pentru producerea amoniacului şi ureei.

Phosphorus and Potassium, nr. 161 mai–iun. 1989, p. 9.

L.B.

Instalaţia de producere a acidului sulfuric, cu o capacitate de 90 000 t/an, din Roxby Downs, Australia, a fost dată în funcţiune de către societatea Roxby Management Services. Lucrările de construcţie au fost conduse de societatea Simon-Carves Pty Ltd., din Australia, utilizînd procedeul tehnologic Monsanto Enviro-Chem System.

Sulphur, nr. 201, mar.–apr. 1989, p. 11.

L.B.

Societatea Chemetics International va construi o nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfuric la Carson. California. Capacitatea de producţie a instalaţiei va fi de 248 000 t/an H_2SO_4.

Sulphur, nr. 201, mar.–apr. 1989, p. 12.

L.B.

În Pakistan sînt în curs cîteva proiecte care au drept scop mărirea producţiei de fosfaţi. Astfel, societatea Al-Noor Fertilizer Industries va construi în apropiere de Karachi, o instalaţie pentru producerea DAP, care va avea o capacitate de 330 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1992. Mai sînt planificate încă 3 instalaţii pentru producerea DAP, care vor fi date în funcţiune în anii 1992–1994. De asemenea, se va mai construi o instalaţie pentru producerea TSP

Phosphorus and Potassium. nr. 160, mar.–apr. 1989, p. 10,

L.B.

Societatea australiană Hi-Fert a pus la punct un nou îngrăşămînt cu un conţinut ridicat în substanţe active, care va combina sulful şi fosforul într-un singur produs. Acesta se va denumi Gold-Phos şi se obţine prin acoperirea granulelor de TSP cu sulf. Societatea a pus în funcţiune o nouă instalaţie la Portland, Victoria, care va produce aproximativ 50 000 t/an Gold-Phos.

Phosphorus and Potassium, nr. 160, mar.–apr. 1989, p. 11

L.B.

O nouă instalaţie de producere a acidului sulfuric, cu o capacitate de 650 t/zi, va fi construită de societatea Simon-Carves din Australia. Instalaţia va fi amplasată la o topitorie de cupru din Port Kembla, al cărei coş de 200 m va emite în atmosferă, timp de mai mulţi ani, bioxid de sulf şi va intra în funcţiune în anul 1990.

Sulphur, nr. 202, mai–iun. 1989. p. 10.

L.B.

În S.U.A., Ohio, se va construi o nouă instalaţie pentru producerea hidrocarburilor, care va fabrica ca produse secundare sulf şi amoniac anhidru. Instalaţia va intra în producţie în anul 1992 şi va produce 54–56 t/zi sulf ca produs secundar.

Sulphur, nr. 202, mai–iun. 1989, p. 11.

L.B.

Procedeul Lo-Cat, de oxidare a hidrogenului sulfurat, va fi folosit de către Societatea Rennzoil Products Co la rafinăria societăţii de la Roosevelt, Utah, pentru a recupera sulful. Noua instalaţie este proiectată să recupereze 0,35 t/zi sulf prin conversia directă a H_2S într-un flux de gaz combustibil.

Sulphur, nr. 202, mai–iun, 1989, p. 12.

L.B.

Societatea Voest Alpine din Austria va construi în R. S. Cehoslovacă, la Lovasice, o nouă instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu. Construcţia va începe în acest an, va intra în producţie în anul 1991 şi va avea capacitatea să producă 1 200 t/zi.

Nitrogen, nr. 178, mar.–apr. 1989, p. 8.

L.B.

În Libia, se va reconstrui instalaţia de producere a amoniacului de la Marsa el Brega, care a fost închisă în urma unei explozii. Construcţia intalaţiei va începe în acest an şi se prevede că va intra în funcţiune în anul 1990. Ea va avea o capacitate de 1 200 t/zi.

Nitrogen nr. 178, mar.–apr. 1989, p. 8.

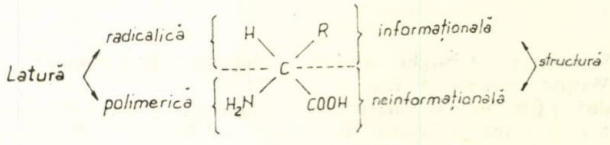
L.B.

BIOTEHNOLOGIE

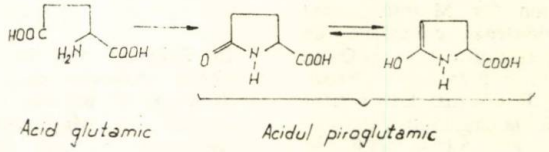
IV. Bioinformatică

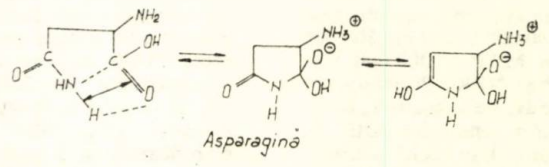
Din punctul de vedere al conţinutului informaţional al structurii lor, proteinele sînt compuşii cei mai bogaţi, şi încă într-un mod foarte vizibil. Există, în această privinţă, două aspecte care nu trebuie confundate: existenţa şi sensul conţinutului informaţional al acestor compuşi. O asemenea subliniere este necesară pentru a preveni riscul apreciabil pe care îl reprezintă tentaţia de a respinge existenţa unui fenomen ale cărui sensuri scapă înţelegerii noastre imediate. Aceasta este tocmai situaţia proteinelor, care, din cauza rolului lor foarte activ în evoluţia biosistemelor, sînt obligate să conţină o cantitate foarte mare de informaţie în structura lor. În raport cu acizii nucleici, compuşi cu un rol informaţional recunoscut, această afirmaţie ar părea o adevărată impietate. Să nu se uite, însă, că acizii nucleici, ca o recunoaştere a rolului informaţional al proteinelor, în ultimă instanţă, reflectă foarte precis tocmai structura acestora. Funcţiunile fundamentale ale acizilor dezoxiribonucleici (ADN) sînt două: funcţiunea autocatalitică (sau autoreproducerea lor semiconservativă) şi funcţiunea heterocatalitică (sau biosinteza proteică). Dacă se vor examina semnificaţiile celor două funcţiuni se va ajunge la concluzia că funcţiunea autocatalitică este expresia tendinţei compusului de a-şi perpetua structura în timp. Cu alte cuvinte, pentru molecula ADN funcţiunea autocatalitică reprezintă strict necesitatea şi mijlocul de a asigura existenţa ADN.

Fără a exista, deci, fără a avea funcţiune autocatalitică, ADN nu poate avea nici o altă funcţiune (deci, nici funcţiunea heterocatalitică). În aceste condiţii, a privi funcţiunea autocatalitică în raport cu cea heterocatalitică drept un mijloc de asigurare materială, nu pare să fie altceva decît însuşi punctul de vedere al biosistemului. De asemenea, este potrivit să se reţină un fapt foarte important: funcţiunea heterocatalitică, însăşi, constituie, prin conţinutul său, un act genetic elementar, adică reprezintă sistemul de generare a proteinelor conform unor reguli (informaţionale). Există aici două probleme paralele de informatică: a) conţinutul informaţional al proteinelor, pe de o parte (şi al ADN de asemenea), şi b) conţinutul informaţional (sau mai exact structura informaţională) a procesului de reflectare a structurii proteice în structura ADN, în procesul biogenezei proteice (funcţiunea heterocatalitică). Ţinînd cont de cele arătate, se poate înţelege faptul că, examinînd în mod paralel structura fizică (în sensul de structură materială) a unui polipeptid şi a moleculei corespunzătoare de ADN (care reprezintă proiecţia sa în procesul natural al biosintezei), din punctul de vedere al structurii de gradul I (secvenţială), se poate ajunge la o concluzie care ar părea surprinzătoare (deşi nu lipsită de logică — logica viului): structura proteinei (şi deci şi conţinutul său de informaţie intrinsecă) este mai complicată decît structura ADN (şi deci superioară din punctul de vedere al cantităţii de informaţie absolută conţinută). ADN are sens informaţional numai în raport cu proteina codificată de structura sa. ADN este un fel de abstractizare materială a proteinei după anumite reguli. Schimbarea acestor reguli va duce, întotdeauna, la schimbarea ADN şi nu a proteinei. Schimbarea oglinzii va schimba întotdeauna imaginea, niciodată obiectul a cărui imagine se vede în oglindă. Existenţa acestei relaţii biogenetice de reflectare tot un fenomen de biomimetism, ADN, reproduce mimează, structura proteinei) se bazează pe două trăsături comune ale celor două tipuri de compuşi (ADN şi proteine): a) o trăsătură structurală şi b) o trăsătură funcţională. Din punct de vedere structural (foarte pe scurt vorbind) cei doi compuşi au o zonă materială omogenă neinformaţională şi o zonă materială eterogenă informaţională (se va detalia la structura proteică în cele ce urmează). Din punct de vedere funcţional, adică al formării lor, în ambele situaţii, actul elementar al formării îl constituie realizarea hibrizilor moleculari. În cazul ADN, catena simplex „coordinează" prin legături de hidrogen (L_H) bazele complementare care vor fi apoi „îngheţate" în această poziţie de către ADN—sintetază. S-a format, astfel, un hibrid ADN-parental/ADN-sintetizat. De aici şi termenul de model semiconservativ asociat funcţiunii autocatalitice. În cazul proteinelor, catena simplex a ADN, „coordinează", prin L_H, bazele complementare, care vor fi apoi „îngheţate" în această poziţie de către ARN-sintetază. În acest fel, a apărut tot un hibrid ADN/ARN_m (ARN mesager). Diferenţa este că hibridul ADN/ADN apare la naşterea celulei şi va dispare odată cu ea, în timp ce hibridul ADN/ARN_m se va disocia în componente, imediat după sinteză, pentru a furniza ribozomilor modelul sintezei proteice, după care această moleculă atît de importantă va dispare (va fi eliminată fizic după îndeplinirea rolului ei). Realizarea structurii proteice prin amino-acizi se datoreşte structurii neomogene, asimetrice a acestora (asimetrie şi în sens general şi în sens de atom de carbon asimetric). Examinarea formulei generale a unui aminoacid: $R-CH(NH_2)-COOH$, alături de tetraedria recunoscută a repartiţiei valenţelor atomului de carbon, duce la concluzia că există, chiar în structura amino-acizilor, o separare a viitoarelor funcţiuni ale proteinelor. Considerînd aminoacizii ca tetraedrii elementari ai viitoarei structuri proteice, se va observa că ei conţin două laturi cu funcţiuni proprii:



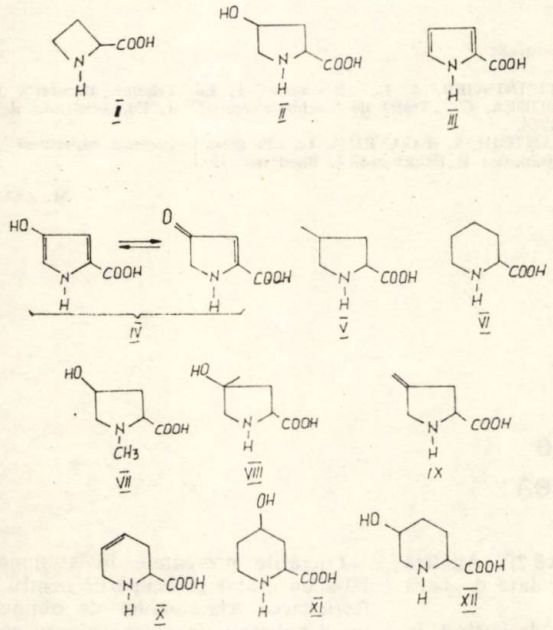
Prin latura polimerică, avînd structură bifuncţională, aminoacidul va forma catena polipeptidică (o structură omogenă). Aici nimic nu va fi altfel decît monoton. Prin latura radicalică (pe care o numim astfel numai pentru că aici este radicalul *R* şi nu pentru că această zonă ar avea o comportare radicalică: adică nu ar participa la nici una dintre reacţiile întregii molecule) se introduce în structura amino-acidului (şi prin el, în structura polipeptidului) elementului irepetabil al structurii, radicalul. Dacă cineva o să aibă un rol informaţional, apoi acela nu va fi altul decît radicalul. Faţă de cele de mai sus se precizează că, dintre cei 20 de aminoacizi codificabili (deci participanţi la structura proteică), doi reprezintă poziţii excepţionale, fiecare pentru cîte una din cele două laturi ale tetraedrului elementar. Este vorba de prolina care determină un tip special de legătură peptidică (L_p), o legătură tensionată datorită structurii ciclice a compusului. În privinţa laturii radicalice, este vorba de cel de-al doilea amino-acid, excepţie, adică glicocolul, în cazul căruia radicalul nu există, sau, mai precis, el este reprezentat de un atom de H. În privinţa prolinei trebuie să se precizeze că poziţia sa este numai în aparenţă singulară, deoarece, în anumite clase de proteine (cele fibroase de exemplu), există numeroşi amino-acizi cu structuri similare sau care, prin reacţii foarte lejere pot ajunge la structuri ciclice. În această ultimă categorie intră acidul glutamic şi aspartic:



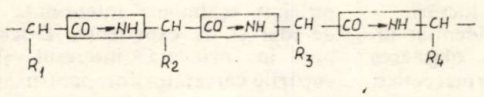


Din categoria amino-acizilor ciclici, se cunosc, în afară de prolină, un număr destul de mare, dintre care se disting: acidul azetidin-2-carboxilic (I), 4-hidroxi-prolină (II), minalina

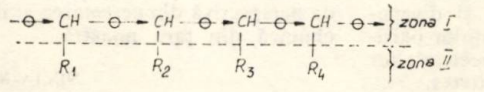
(III) şi oximinalina (IV) (ambele aflate în structura proteică a pectinazelor din *Aspergillus sp.* şi *Penicillium sp.*), 4 metilprolina (V), izomerul acesteia, acidul pipecolinic (VI) (în *Trifolium sp*, şi *Phaseolus sp.*), acidul hidroxihigrinic (VII), izomerul acestuia (L-4-hidroxi-4-metilpolina (VIII), produsul ei de deshidratare, 4 metilenprolina (IX), izomerul ei baikiaina sau acidul 3,4-dehidropipecolinic, (aflat în pericarpul curmalelor şi în lemnul rhodesian de *Baikiaea plurijuga*), precum şi acizii 4-hidroxi-(XI) şi 5-hidroxi-pipecolinic (XII) (în proteine din *Acacia sp. Strelitzia reginae, Albizzia lophantha, Rhapis fiabelliformis*, ultimul, de asemenea, şi în pericarpul curmalelor:



Existenţa tuturor acestor compuşi dovedeşte importanţa existenţei unor asemenea evenimente de distorsionare a catenei polipeptidice, chiar dacă, dintre toate posibilităţile practicate, numai prolina a fost reţinută în calitate de caz general în procesul evolutiv al standardizării sintezei proteice. Această standardizare (un act informatic de esenţializare a datelor structurale) a dus, în planul biosintezei proteice, la o soluţie nu mai puţin semnificativă din punct de vedere informaţional: derivativizarea [1]. Atunci cînd, într-o secvenţă polipeptidică apare un aminoacid atipic (un derivat al unui aminoacid codificabil), în acel punct se inserează aminoacidul tipic. Apoi, el este transformat în derivat, prin acţiunea unor enzime. Pentru a respecta normele de standardizare, pe care biosistemul şi le-a impus (20 de aminoacizi tipici), biosistemul va mai cheltui o cantitate suplimentară de material informaţional ADN (în locul unui triplet, o genă). De ce ? În fine, trecînd la structura unei catene polipeptidice, în general, în a cărei reprezentare nu se vor detalia substituenţii (*R*) se va obţine o schemă structurală de tipul:

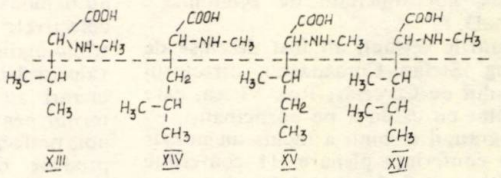


În această reprezentare, se observă repetarea unor elemente structurale (Lp încadrată în chenare dreptunghiulare) şi dispunerea lor într-un anumit sens (figurat în Lp prin săgeată, care semnifică sensul acilării). Dacă, din motive de simplificare, se va înlocui Lp prin simbolul Θ→, atunci formularea de mai sus devine:



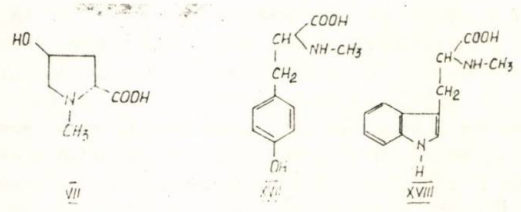
În această formulare, va fi foarte uşor să se recunoască, pentru proteină, o structură bizonală (zona I şi zona II) (Procedînd similar, în cazul ADN se ajunge la rezultate similare). După cum se poate observa, zona I este o zonă structurală omogenă; ea reprezintă zona polimerică şi edificarea ei cerea cu necesitate această omogenitate. Zona II este o zonă neomogenă, în termenii chimiei macromoleculare ea putînd fi definită ca zona catenelor laterale; considerînd raporturile reciproce ale celor două zone se poate spune că zona I constituie suportul material al zonei II, adică este hîrtia de scris pe care se înscriu semnele reprezentate de elementele zonei II. Zona II reprezintă mijlocul material de secvenţializare (sau mai precis de menţinerea secvenţionalizării) a elementelor zonei II. Zona I este definibilă ca o mulţime a elementelor identice, care nu spune nimic (deci fără valoare informaţională directă). Zona II este definibilă ca o mulţime de elemente diferite (deci avînd, în sine, o valoare informaţională). Numai în mod indirect, în calitate de vector al zonei II, zona I constituie o valoare informaţională. Zona I constituie obligaţia materială a zonei II, care nu se poate manifesta altfel. În sens informaţional, o catenă polipeptidică reprezintă o secvenţă de radicali ai aminoacizilor încatenaţi.

Această concluzie generală nu trebuie însă absolutizată, în sensul că lanţul polipeptidic poate manifesta şi el un anumit rol informaţional. Este drept că acest rol se manifestă în sens negativ, ca abatere de la situaţia normală, cînd apar comportări antibiotice, adică îndreptate de unele biosisteme contra altora. În mod concret, este vorba de posibilitatea derivativizării catenei polipeptidice, adică este vorba de grefare de radicali tocmai în zona I. În această zonă, structura nu permite procesul decît la nivelul Lp şi anume, este vorba de alchilarea atomului de N al Lp. Din această categorie fac parte o serie de amino-acizi N-metilaţi cunoscuţi ca participanţi la realizarea unor structuri polipeptidice. Este vorba de antibiotice polipeptidice care conţin asemenea $N-CH_3$ amino-acizi în structura lor. În această categorie, intră N-metil-L-valina (XIII), N-metil-L-lucina (XIV) şi N-metil-Lizoleucina (XV), toate din antibiotice izolate din *Fusariam sp.* precum şi N, β-dimetil-leucina (XVI) din antibioticul etamicină [2]:



Se observă zona structurală de deasupra liniei punctate în care are loc alterarea structurii funcţiunii L-amino-acid prin alchilare. Este interesant de observat un anumit paralelism cu structura şi fiziologia ADN, în al cărui caz metilarea este o transformare bine cunoscută. Acest proces are o legătură recunoscută cu fenomenul restricţiei şi are semnificaţia unei măsuri de protecţie faţă de propriile mijloace de atac antiviral. Este ceea ce, în chimia analitică, se numeşte mascarea compusului. Astfel travestită (prin metilare), secvenţa vulnerabilă la acţiunea restrictazei (care ar secţiona molecula de ADN la nivelul ei) devine protejată eficient în timp ce secvenţa nemetilată (a virusului) suportă atacul enzimei care o recunoaşte ca victimă şi o distruge cu prompitudine şi, odată cu ea, şi virusul. Tot din această categorie a amino-acizilor N-metilaţi, fac parte şi acidul 4-hidroxi-higrinic (VII) găsit în cantitate unică în scoarţa de *Croton gubouga*, surinamina, angelina, andirina sau L (+) — N-metil-tirozina (XVII) izolată din

scoarţa de *Geoffroga surinamensis* = *Andraetusa* şi din rădăcini de *Krameria triandra* şi L (+) – abrina (XVIII) izolată din seminţe de *Abrus precatorius* [2]:



Prezenţa primilor doi, în scoarţă, şi pentru al doilea, chiar în rădăcini, pledează pentru un asemenea rol antibiotic în cadrul unei reacţii de apărare. Aceeaşi semnificaţie o are şi prezenţa celui de-al treilea amino-acid în seminţe (şi nu constituie o excepţie, o asemenea circumstanţă fiziologică fiind comună). Aceste cazuri de „derivativizare" a zonei neinformaţionale, cu consecinţe informaţionale constituie un fapt mai curînd normal decît surprinzător, deoarece condiţia structurală de noninformaţionalism a catenei polimerice este tocmai omogenitatea. Puţin neobişnuită este folosirea catenei principale tocmai la nivelul Lp care o edifică. În fine, informaţionalizarea zonei I (de regulă neinformaţională) este o surpriză. Cazul invers, anularea caracterului informaţional al zonei II (de regulă informaţională) este însă de neconceput. Există aici o încheiere care constituie una din regulile transmisiei informaţionale: purtătorul material trebuie să aibă o mare eterogenitate (neomogenitate) structurală. Aceasta este condiţia necesară dar nu şi suficientă. Cea de-a doua condiţie (şi aceasta face posibil fenomenul informaţional) este ca eterogenitatea să fie orientată, adică anentropică [3].

Bibliografie

1. LEHNINGER, A. L., „Biochimie" I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.
2. BODEA, C., „Tratat de biochimie vegetală" I, Ed. Academiei R.P.R. 1964.
3. ANTOHI, S. şi GAVRILĂ, L., „Progrese în genetica moleculară", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.

M. ZAMFIR

cronică

A XV-a sesiune de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rîmnicu—Vîlcea

Sesiunea anuală de comunicări ştiinţifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea s-a desfăşurat în perioada 19—21 octombrie 1989, în oraşul Călimăneşti.

Sesiunea din acest an, avînd ca temă „Contribuţia cercetării ştiinţifice la creşterea ritmului de înnoire tehnologică în industria chimică", a constituit cadrul necesar pentru prezentarea preocupărilor şi rezultatelor obţinute în ceea ce priveşte modernizarea tehnologiilor, ridicarea calităţii produselor şi asimilarea unor produse noi solicitate de economia naţională.

Lucrările sesiunii au fost deschise de dr. ing. Ştefan Curcăneanu, directorul Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea, care a salutat cu căldură pe participanţi.

Programul sesiunii a inclus un număr de 10 conferinţe plenare, 11 conferinţe în secţiuni şi 347 comunicări şi postere în secţiuni, de un nivel ştiinţific ridicat.

Cele 10 conferinţe plenare, prezentate de cunoscuţi specialişti din cercetare şi învăţămîntul superior s-au axat pe probleme majore actuale şi de perspectivă din cercetarea fundamentală şi aplicativă şi anume: Vigoarea psihologică şi creativitatea. Aplicaţii în cercetarea ştiinţifică; Chimia şi stereochimia heterociclurilor aromatice cu şase atomi; interfaţa dintre chimia coordinativă, chimia organometalică şi chimia heterociclurilor anorganice; Aspecte entropico-informaţionale ale informaţiei globale ştiinţifice, tehnico-economice şi ecologice în chimie şi petrochimie; Chimia analitică în perspectiva secolului XXI; Studiul actual al cercetării în domeniul oxizilor anorganici. Realizări şi perspective în ţara noastră; Obţinerea solidelor vitroase prin metoda sol-gel; Fuziunea la rece; Filozofie (cu)antică chineză (sau chimie cuantică în chimia antică?); Analiza sistemelor tehnologice cu date de bază insuficiente.

Lucrările sesiunii s-au desfăşurat în patru secţiuni: secţiunea I — chimie şi tehnologie chimică organică; secţiunea a II-a — chimie şi tehnologie chimică anorganică; secţiunea a III-a — chimia şi tehnologia polimerilor; secţiunea a IV-a — inginerie chimică şi protecţia mediului înconjurător.

Lucrările prezentate în secţiunea I au demonstrat interesul acordat de către colectivele de cercetători modernizării tehnologiilor şi produselor, precum şi valorificării produselor secundare. Multe lucrări au arătat preocuparea cercetătorilor pentru elaborarea unor tehnologii noi, perfecţionate, pentru obţinerea unor produse de mare importanţă pentru economia naţională, a unor metode perfecţionate de separare şi caracterizare a compuşilor organici. Elucidarea mecanismelor de reacţie care stau la baza unor procese chimice importante, a structurii compuşilor organici, a format obiectul unui număr mare de lucrări.

Lucrările prezentate au evidenţiat interesul cercetătorilor pentru obţinerea unor noi pesticide, produse farmaceutice, intermediari pentru sinteza organică fină, produse solicitate de economie.

În secţiunea a II-a, lucrările prezentate au adus în discuţie probleme importante legate de modernizarea tehnologiilor de fabricaţie a sodei, a produselor clorosodice, a aluminosilicaţilor şi a îngrăşămintelor. Perfecţionarea tehnologiilor de extracţie şi prelucrare a metalelor neferoase, precum şi diversificarea sortimentelor şi aplicaţiilor oxizilor metalici au constituit subiectele altor lucrări, ascultate cu mult interes.

Lucrările prezentate în secţiunea a III-a au arătat preocupările pentru perfecţionarea tehnologiilor de obţinere a unor polimeri de mare valoare economică. Numeroase lucrări au prezentat metode de caracterizare a polimerilor, influenţa auxiliarilor, folosiţi la polimerizare şi prelucrare, asupra calităţii polimerilor şi prelucratelor din polimeri.

În secţiunea a IV-a s-au prezentat lucrări referitoare la ingineriea proceselor din industria chimică, modelarea matematică a proceselor şi operaţiilor specifice, dimensionarea utilajelor, evidenţiind interesul specialiştilor pentru modernizarea instalaţiilor şi tehnologiilor din industria chimică, implementarea tehnicii de calcul în proiectarea şi conducerea instalaţiilor.

Problemele de poluare şi protecţie a mediului înconjurător, metodele de control şi combatere a poluării şi de epurare a apelor reziduale au stat la baza unui număr mare de lucrări.

Discuţiile purtate în jurul fiecărei conferinţe, comunicări sau poster au prilejuit schimburi interesante şi utile de idei şi de experienţă. Discuţiile au pus în evidenţă interesul şi preocupările cercetătorilor pentru aplicarea rezultatelor cercetărilor, pentru creşterea ritmului de înnoire tehnologică în industria chimică.

Sesiunea de comunicări ştiinţifice s-a bucurat de o largă participare a specialiştilor din cercetare, învăţămînt superior şi industrie, din chimie şi din domenii înrudite şi a constituit un prilej de cunoaştere a preocupărilor actuale şi de perspectivă din cercetarea şi industria chimică din ţara noastră.

NELIA MIHĂILĂ

CHIMIE FIZICĂ

Studiu cinetic pentru reacţiile radicalului azotat (NO_3.) cu alcooli în soluţii. Deoarece radicalul NO_3. are rol important în poluarea aerului, au fost efectuate multe studii cinetice în fază gazoasă. Comparînd constantele de viteză în fază gazoasă cu cele corespunzătoare în soluţii, s-au constatat diferenţe considerabile, atribuite de autori efectului mediului. În prezentul studiu se discută constantele de viteză pentru reacţiile radicalului azotat cu diverşi alcooli în acetonitril şi în soluţie apoasă, folosind în acest scop tehnica fotolizei fulger. S-a constatat că reactivitatea radicalului în acetonitril este mai mare decît cea în soluţie apoasă, ceea ce se atribuie faptului că legăturile de hidrogen între solvent şi radical sau alcooli micşorează viteza de reacţie. Etapa principală a reacţiei este extragerea atomului de hidrogen de la atomul de carbon legat cu grupa OH, ceea ce a fost dedus prin investigarea efectului izotopului deuteriu asupra vitezelor de reacţie. Corelaţia dintre constantele de viteză cu energiile de rupere a legăturilor au dat de asemenea informaţii cu privire la mecanismul reacţiilor. Astfel s-a putut constata că constantele vitezelor de reacţie descresc cu creşterea energiilor de rupere a legăturilor corespunzătoare. A fost relevată natura polară a stării de tranziţie pentru reacţie. Ca sursă de radical s-a folosit $K_2[Ce(NO_3)_6]$.

ITO, O., AKIHO, S. şi IINO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 5, mai 1989, p. 1606.

E.B.

Cinetica polimerizării acidului metacrilic. S-a cercetat cinetica fotopolimerizării acidului metacrilic în mediu apos, cu utilizarea $Na_2S_2O_8$ ca fotoiniţiator, folosind metoda dilatometrică. Ca sursă de lumină a servit o lampă de mercur. S-a determinat influenţa concentraţiei fotoiniţiatorului, intensităţii de lumină şi a concentraţiei monomerului asupra vitezei de reacţie. S-au calculat constantele de viteză a fotopolimerizării la temperatura de 278, 298 şi 313 K; energia de activare a acestei reacţii a fost calculată ca avînd valoare de 17,7 kJ/mol. S-a găsit că polietilenoxidul cu masa moleculară de 20 000, folosit ca matriţă, nu are influenţă asupra vitezei fotopolimerizării acidului metacrilic. Efectuarea măsurătorilor în stare nestaţionară, cu iluminare discontinuă a permis să se determine durata de viaţă a macroradicalului acidului metacrilic – 3,9 s.

MATUSZEWSKA-CZERWIK, J. şi POLOWINSKI, S., Polimery, **34**, nr. 3, mart. 1989, p. 115.

T.A.

Influenţa condiţiilor de preparare a catalizatorului asupra cineticii descompunerii hipocloritului de sodiu cu degajare de oxigen. S-a cercetat descompunerea hipocloritului de sodiu la 323 K şi *p*H 10, cu degajare de oxigen, pe catalizatori de nichel şi cobalt preparaţi în diferite condiţii, modificînd unii parametri ca temperatura de calcinare, care s-a variat între 573 şi 1173, K şi concentraţia catalizatorului: NiO între 0,23 şi 7,24% şi Co_3O_4 între 0,22 şi 4,44%, depuşi pe suport de tip spinel de Al-Mg. Rezultatele experimentale sînt prezentate în detaliu. Amîndoi catalizatorii au o eficacitate bună cu condiţia respectării condiţiilor adecvate de preparare: pentru catalizatorul de nichel – gradul de depunere 3–7% NiO şi temperatura de calcinare 573 K, iar pentru catalizatorul de cobalt – 2,5–7% Co_3O_4 şi, temperatura de calcinare 523–573 K.

DEJEWSKA, B. Prezem. Chem., **68**, nr. 1, ian. 1989, p. 15.

T.A

Influenţa condiţiilor de uscare asupra proprietăţilor fizice ale catalizatorilor Ni/SiO_2. Studiul influenţei condiţiilor de uscare s-a efectuat pe catalizatori preparaţi prin impregnarea unor suporturi din SiO_2 şi Al_2O_3 cu soluţie de acetat de Ni(II) cu un conţinut de 1, 10 şi 20% Ni. Probele s-au uscat la temperatură constantă de 323, 373 şi 423 K în aer, în vid de 10^{-3} torr sau în curent de aer, după care s-au calcinat în argon la 673 K timp de o oră, s-au redus în curent de H_2 pur timp de o oră la 773 K, şi s-au degazat timp de o oră în vid la 10^{-3} torr. S-a constatat că procesul de uscare poate fi urmărit prin metoda măsurării conductibilităţii electrice, rezistenţa probelor modificîndu-se pe măsura înaintării gradului de uscare. Proprietăţile catalizatorilor, şi anume gradul de reducere şi dimensiunile medii ale cristaliţilor, depind de condiţiile de uscare cu atît mai mult cu cît este mai ridicat conţinutul de metal în catalizator. Se propun diferite mecanisme posibile prin care s-ar putea explica fenomenele observate.

PARYJCZAK, T., KOCEMBA, I. şi KARSKI, S., Prezem. Chem., **68**, nr. 1, ian. 1989, p. 13.

T.A.

Proiectarea unor sisteme catalitice: nestoichiometria şi controlul stării solide în oxizi micşti. Reactivitatea fizico-chimică şi proprietăţile catalitice ale unor oxizi micşti sînt în mare măsură dependente de prezenţa unei nestoichiometrii. Compuşii pe bază de oxizi pot fi definiţi ca fiind nestoichiometrici atunci cînd adăugarea unui dopant nu conduce la formarea unei faze noi, ci o singură fază este prezentă într-un domeniu semnificativ de compoziţii şi la o mare variaţie de raport metal/nemetal. Nestoichiometria poate avea diferite cauze: defecte de puncte pentru balanţa sarcinilor, interpolarea unor atomi străini în interstiţiile structurii de bază, defecte liniare. Sînt discutate aspectele fundamentale ale chimiei stării solide a unor clase de materiale catalitice (structurile de spinel, perovskit, rutil, scheelit), evidenţiindu-se posibilităţile de proiectare şi modificare a acestor solide pentru scopuri catalitice şi aplicaţii avansate. Comportarea catalitică fiind de cele mai multe ori asociată de structuri defecte, în care nestoichiometria modifică proprietăţile în masă şi la suprafaţă ale solidului, creînd noi geometrii structurale sau stabilizînd coordinaţii sau stări de valenţă ale ionilor de metal, neuzuale, este de multe ori necesar să se recurgă la metode neconvenţionale pentru prepararea unor catalizatori care să manifeste proprietăţile urmărite. Dintre aceste metode neconvenţionale pentru prepararea unor materiale catalitice din oxizi micşti, sînt discutate: reacţiile topochimice, intercalările unor compuşi anorganici sau organici, metodele sol-gel.

CENTI, G., TRIFIRÒ, F. şi VACCARI, A., Chim. Ind. (Milano), **71**, nr. 5, mai 1989, p. 57.

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Un controlor expert de tip „fuzzy" pentru controlul *p*H-ului. Scopul cercetării autorilor a fost implementarea unui controlor expert de tip „fuzzy" pentru controlul *p*H-ului într-un reactor de laborator. După prezentarea conceptelor fundamentale referitoare la teoria „fuzzy" a subseturilor, se discută pe larg aplicarea acestei teorii la diferite probleme de control. Ţinînd seama că controlul *p*H-ului este considerat una din cele mai dificile probleme de control de proces, deoarece procesul *p*H este deseori un proces puternic neliniar şi nestaţionar, sînt analizate diverse probleme care se pot ivi la controlul *p*H-ului. Se discută schema de control cu mai multe variabile şi schema sistemului experimental. Controlorul se bazează pe reguli care corelează devierile şi vitezele de modificare a variabilelor iniţiale la variabile manipulate, care au fost obţinute pe cale experimentală. Performanţa controlorului descris este foarte bună în comparaţie cu performanţa controlorului tradiţional bazat pe măsurători de *p*H numai în fluxul iniţial.

GALLUZZO, M. şi GIARRATANO, A., Chim. Ind. (Milano), **71**, nr. 5, mai 1989, p. 52.

E.B.

Determinarea spectrofotometrică a fosfatului după colectarea perechii de ioni de fosfomolibdat cu bis[2-(5-clor-2-piridilazo)-5-dietilaminofenolato]cobalt (III) pe un filtru din membrană solubilă în solvent organic. Este descrisă o nouă metodă, foarte sensibilă şi rapidă, pentru determinarea fosfatului. În soluţie acidă, fosfatul formează cu molibdat fosfomolib-

dat. Reactantul este bis[2-(5-clor-2-piridilazo)-5-dietilaminofenolato]cobalt (III), notat prescurtat Co-5-Cl-PADAP. În mediul de reacție, alcătuit din 0,075 mol dm^{-3} acid sulfuric, 0,225 mmol dm^{-3} molibdat de amoniu și 25 μmol dm^{-3} Co-5-Cl-PADAP, se formează perechea de ioni: anionul molidbat și cationul Co-5-Cl-PADAP, care este colectată pe un filtru din membrană solubilă într-un solvent organic, confecționat din azotat de celuloză. Filtrul din membrană, împreună cu perechea de ioni, este apoi dizolvat în N,N-dimetilformamidă (DMF). Absorbanța soluției obținute este măsurată la lungimea de undă pentru absorbția maximă (560 nm) față de apă. Curba de calibrare a fosfatului a fost liniară peste 0,4 μg fosfor, cu un coeficient de corelare de 0,999. Coeficientul molar, aparent, de absorbție a fosfatului a fost $2,9 \cdot 10^5$ dm^5 mol^{-1} cm^{-1}. Devierea standard relativă a fost 1,7 pentru 0,4 μg fosfor. Prezența arsenului (V) cauzează o eroare pozitivă sensibilă (+42%) dacă coexistă în aceeași cantitate cu fosfor, datorită formării ionului arsenomolibdat. Pentru eliminarea erorii, arsenul (V) trebuie redus la arsen (III), folosind tiosulfat. Dodecilsulfatul, un agent tensioactiv anionic, cauzează o eroare de +5% cînd este prezent în cantitate de zece ori mai mare decît fosforul și o eroare de +29% cînd coexistă în cantitate de o sută ori mai mare. Siliciul interferează numai în mică măsură, iar alți cationi și anioni uzuali în apă manifestă interferență neglijabilă. Metoda propusă a fost aplicată la determinarea urmelor de fosfor – fosfat din ape naturale, dînd rezultate satisfăcătoare.

TAGA, M. și KAN, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 5, mai 1989, p. 1482.

E.B

Determinarea cuprului și fierului în unt prin spectrometrie de absorbție atomică. Pentru determinarea în unt și alte grăsimi similare a urmelor de Cu și Fe, elemente care au un efect catalitic asupra degradării oxidative a grăsimilor, s-a elaborat o metodă bazată pe dezagregarea extractului în acid azotic concentrat din grăsime la 150°C timp de 60 min, sub presiune, în aparatură de teflon. După diluare, soluția se injectează în tubul de grafit al spectrofotometrului de absorbție atomică fără flacără. Determinările s-au efectuat la 324,7 nm pentru Cu și 248,3 nm pentru Fe. Reproductibilitatea metodei s-a apreciat prin eroarea relativă standard (pe 5 probe) de 7,13% în cazul Cu și 8,56% în cazul Fe. Cantități de Cu sau Fe adăugate la probe sub formă de soluții standard au fost regăsite în proporție de peste 95%.

ULBERTH, F. și BLINEDER, S., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 5, mai 1989, p. 185.

I.A

Dozarea titrimetrică a fenolftaleinei folosind N-bromsuccinimida. S-a elaborat o metodă comodă, rapidă și precisă de determinare cantitativă a fenolftaleinei (F) ca atare sau în diverse produse farmaceutice, bazată pe bromurarea cantitativă a F cu N-bromsuccinimidă (NBS) în soluție 0,1 N de hidroxid de sodiu, rezultînd sarea disodică a tetrabromfenolftaleinei. Sfîrșitul titrării este marcat prin virarea culorii soluției de F de la roz spre albastru deschis. Metoda prezintă avantaje față de metodele cunoscute de analiză cantitativă a F și are o precizie mulțumitoare: abaterea standard relativă 1,92% pentru probe de 0,5 mg și 2,20% pentru probe de 0,26 mg.

SARWAR, M. și JAMSHAID, F., Acta Chim. Hung., **126**, nr. 2, mart-apr. 1989, p. 203.

I.A

Determinarea acizilor grași volatili prin metoda combinată de cromatografie de gaz – izolare pe matrice – Fourier Transform spectroscopie în IR. În spectrele în IR ale acizilor grași în stare solidă sau lichidă benzile caracteristice sînt fie acoperite de banda de dimer a grupei COOH, fie prezintă o rezoluție nesatisfăcătoare. După o introducere generală privind cuplarea spectroscopiei în IR cu cromatografie de gaze (CG) și avantajele folosirii tehnicii de Fourier Transform în spectroscopia în IR (FTIR), se arată cum, prin aparatură adecvată, se realizează cuplarea „off line" a CG cu FTIR intercalînd izolarea pe matrice (IM) a componentelor eluate de pe coloana cromatografică. Folosind drept gaz purtător He, se adaugă la ieșire din coloană 0,5% Ar și se trece printr-o trapă răcită cu He lichid și care constă dintr-o suprafață aurită și se găsește sub vid avansat. În acest mod, componentele eluate înghețată într-o matrice de Au, moleculele izolate fiind înconjurate numai de atomi de Au. Se realizează astfel o stare în care lipsesc cu desăvîrșire interacțiunile moleculare și condițiile excitării rotațiilor moleculare. În aceste condiții spectrele IR înregistrate prin reflexie la temperatură joasă sînt formate din benzi nete, foarte înguste și cu o rezoluție deosebită. În lucrare se redau spectrele în IR ale acizilor grași C_1-C_8 obținute prin această metodă, precum și – pentru comparație – spectrele acidului acetic lichid și în fază de vapori obținute prin metode convenționale. Spectrele obținute prin metoda CG-IM-FTIR prezintă caracteristici specifice pentru identificarea univocă a acizilor carboxilici volatili nederivatizați, prezenți chiar în urme. Metoda este utilă mai ales în controlul unor procese fermentative microbiene.

FRAHNE, D. și HERRMANN, D., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 5, mai 1989 p. 169.

I.A.

Analiza cantitativă prin cromatografie în strat subțire la enantat de dehidroepiandrosteron și valerat de estradiol, în preparatele farmaceutice. Pentru determinarea cantitativă a enantatului de dehidroepiandrosten (DHEA-E) și valeratului de entradiol (EV) în comprimate și soluții uleioase, substanțele active s-au extras din respectivele preparate cu ajutorul unei aparaturi de extracție controlată electronic, în timp de 3–30 min. Cromatografia în strat subțire, s-a realizat pe plăci de gel de siliciu 60F254 preacoperite, măsurarea directă pe placa în strat subțire efectuîndu-se prin aplicarea metodei de reflecție. Petele separate s-au măsurat după pulverizarea plăcii cu 2,4-dinitrofenilhidrazină, urmată de încălzire la max. 550 nm pentru DHEA-E și 510 nm pentru EV. Cele două substanțe active nu absorb sau absoarb în foarte mică măsură razele ultraviolete în domeniul disponibil și deci nu au putut fi detectate pe plăci de cromatografie în fază lichidă sub o lampă de UV la 254 nm. De aceea respectivele ingrediente au fost convertite prin reacție cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, în forme care absorb în domeniul vizibil. Reproductibilitatea analizelor cantitative pentru respectivele ingrediente active s-a examinat în substanțele pure. În afară de rezultatele cantitative, sînt prezentate și cele obținute prin studiul stabilității DHEA-E, în preparate, după stocare la 80°C. Combinarea unei aparaturi de extracție și a metodei cromatografiei în fază lichidă s-a constatat că este o tehnică de determinare a DHEA-E și EV în preparatele farmaceutice sensibilă, rapidă, selectivă și precisă. Aparatura de extracție permite extracția simultană a DHEA-E și EV din trei probe în mai puțin de 5 min, în cazul preparatelor farmaceutice. Etapele de extracție și de cromatografie în fază lichidă pe care le include metoda sînt reproductibile și capabile să determine chiar foarte mici cantități din respectivele substanțe active, cu un coeficient de variație <4%. Metoda descrisă este aplicabilă pentru determinarea de DHEA-E în prezența produselor sale de degradare, în special 3 β-heptanoiloxi-5-androsten-7,17-diona, care are un Rf mai mic decît Rf al DHEA-E.; de exemplu, aceștia au fost bine separați și astfel metoda elaborată este selectivă pentru ingredientele active.

AMIN, M., Pharm. Ind., **51**, nr. 1, ian., 1989, p. 109.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Complexarea unor lantanide (III) cu acizi benzoic și fenilacetic substituiți și extracția acestor acizi. Majoritatea acizilor α-hidroxicarboxilici sînt folosiți ca eluenți la separarea unor lantanide (III) deoarece ei formează complecși mai stabili cu lantanidele (III) mai grele. De asemenea mulți acizi carboxilici, cum sînt acizii benzoic și benzilic (α-hidroxidifenilacetic) pot forma aducți cu tris(α-dicetonato)lantanid (III) în solvenți organici. Întrucît nu este totdeauna limpede

ce proprietăţi ale acizilor sînt eficiente pentru a forma complecşi stabili cu lantanide (III) în soluţii organici sau apoase, autorii au urmărit să aducă informaţii cu privire la acest aspect. Au fost stabilite constantele de stabilitate ale unor lantanide (III) cu acizii benzoici şi fenilacetic substituiţi cu grupe $-OH$, $-OCH_3$ sau $-HN_2$ în poziţia 2, precum şi constantele de disociere ale acestor acizi, potenţiometric, în soluţii 0,1 M de perclorat de sodiu. De asemenea au fost stabilite constantele de distribuţie ale acizilor între mediul de perclorat şi cloroform şi constantele de dimerizare în cloroform. S-a constatat că constantele de distribuţie ale acidului benzoic substituit în poziţia *orto* sînt mai mari decît cele ale acidului fenilacetic cu acelaşi substituent în aceeaşi poziţie. Acidul cu o valoare pK_a mai mare are şi o constantă de dimerizare mai mare. Cînd acizii liganzi nu sînt α-hidroxi-acizi, log β_1 creşte proporţional cu pK_a. Se consideră că pK_a este unul din cei mai însemnaţi parametri pentru complexare în faze organice ca şi în soluţii apoase. Comportarea acidului salicilic în solvenţi apoşi şi/sau organici la complexare cu lantanide (III) este diferită de cea a altor acizi carboxilici. Numai acizii carboxilici care au o grupă hidroxil în poziţia α sînt eficienţi pentru a forma complecşi mai stabili cu lantanide (III) mai grele; alte grupe funcţionale sau grupa hidroxil în poziţia β sau poziţia *orto* sînt eficiente.

HASEGAWA, Y., MORITA, Y., HASE, M. şi NAGATA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 5, mai 1989, p. 1486.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea unor benzeni şi naftaline metoxi- şi/sau metilsubstituiţi la chinone şi fenoli de către H_2O_2 în HCOOH. Peroxidul de hidrogen, un cunoscut şi economic oxidant, are puţine aplicaţii în sinteze organice, cu excepţia unor exemple, ca fabricarea catechinei şi hidrochinonei din fenol. În prezenta lucrare a fost investigată oxidarea unor arene (metoxibenzeni, metilbenzeni şi naftaline) la chinone şi fenoli de către H_2O_2 şi HCOOH. S-a constatat că vitezele de reacţie şi selectivităţile sînt foarte dependente de substituenţii la inelul aromatic. Astfel, metoxibenzenii sînt mult mai uşor oxidaţi la *p*-benzochinone decît metilbenzenii. Substituenţi ca nitro, cian şi clor micşorează conversia reactanţilor şi schimbă selectivitatea produsului de la chinone la fenoli. Se consideră că substituenţi care extrag electroni, cum sînt grupele menţionate, descresc reactivitatea inelului aromatic cu H_2O_2 în HCOOH şi inhibă oxidarea ulterioară a fenolilor la chinone.

ORITA, H., SHIMUZU, M., HAYAKAWA, T. şi TAKEHIRA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 5, mai 1989, p. 1652.

E.B.

O nouă sinteză a esterului carbamat din dioxid de carbon, amine şi halogenuri de alchil. În cursul studiilor lor, autorii au stabilit că reacţia dintre dioxid de carbon, amine şi halogenuri de alchil conduce la esterii carbamatici corespunzători. Structurile şi reactivităţile halogenurilor de alchil şi aminelor au importanţă pentru reacţia cu dioxid de carbon, deoarece amina reacţionează direct cu halogenura de alchil pentru a forma sarea halogenurii de amoniu. În prezentul studiu se descriu în detaliu reacţiile dioxidului de carbon cu amine şi halogenură de alchil pentru obţinerea esterilor carbamat corespunzători. S-a constatat că această nouă sinteză este directă şi se desfăşoară cu randamente bune. Aceste randamente sînt mai bune cînd se folosesc bromuri de alchil secundare decît în cazul bromurilor de alchil primare sau terţiare. Randamentele în esteri carbamat cresc cînd în sistemul de reacţie se adaugă N, N-dimetilformamidă. Mecanismul de reacţie este o reacţie de înlocuire S_N2, în care anionul carbamat, format din dioxid de carbon şi amină, atacă halogenura de alchil.

YOSHIDA, Y., ISHI, S., WATANABE, M. şi YAMASHITA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 5, mai 1989, p. 1534.

E.B.

O nouă metodă de preparare a α-metilen-γ-butirolactonei folosind 3-etoxicarbonil-3-fenilsulfonil)ciclobutanona. A fost investigată o nouă cale de sinteză pentru obţinerea α-metilen-γ-butirolactonei folosind 3-etoxicarbonil-3-(fenilsulfonil) ciclobutanona ca materie primă. Tratînd această butanonă cu bromură de fenilmagneziu în tetrahidrofuran, la 0°C, rezultă 3-etoxicarbonil-1-fenil-3-(fenilsulfonil)ciclobutanol, care, tratat cu cantităţi echimoleculare de KH în THF, în prezenţă de HMPA, trece în esterul γ-oxo-α-metilenic, împreună cu o cantitate minoră de ester izomeric α, β-nesaturat. Prin reducerea esterului oxometilenic cu $LiBH_4$ în eter, la 0°C, în prezenţa unei cantităţi catalitice de $ZnCl_2$, rezultă un amestec de ester γ-hidroxi-α-metilenic şi α-metilen-γ-fenil-γ-butirolactonă, prin a cărui tratare cu *p*-TsOH în toluen, la temperatura camerei, se obţine numai butirolactona, cu randamente bune. În mod similar au fost sintetizate diferite γ-metilen-γ-butirolactone folosind un reactant Grignard şi un arillitiu. Deoarece tratarea cu TsOH conduce la un amestec complex, lactonizarea a fost efectuată cu o cantitate echimoleculară de triizopropoxid de aluminiu. Cea mai adecvată metodă pentru prepararea α-metilen-γ-butirolactonelor γ-substituite constă în reacţia dintre o aldehidă cu diferiţi carbanioni care au o funcţie de ester sau una similară.

FUJIWARA, T., MORITA, K. şi TAKEDA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 5, mai 1989, p. 1524.

E.B.

Despre aducţi ai clorurii de dimetilformamidă cu nitrili. XIV. Sinteza sărurilor de 2-azatrimetiniu şi transformarea lor în 4-pirimidinimine. Sărurile de 2-aza-3-clorprop-2-eniminiu, uşor accesibile, constituie reactanţi electrofili 1,3-bifuncţionali reactivi, atacul primar al nucleofililor avînd loc la atomul de clor. Astfel $ArC(Cl) = N-CH=\overset{+}{N}Me_2 \cdot ClO_4^-$ rezultaţi din nitrilii unor acizi benzoici substituiţi $-ArCN$, cu clorură de dimetilformamidă reacţionează cu randamente ridicate cu amine aromatice substituite (RNH_2) înlocuind nucleofil atomul de clor. Sărurile de azatrimetiniu rezultate, $RNHC(Ar) = N-CH=\overset{+}{N}Me_2 \cdot ClO_4^-$, constituie la rîndul lor de asemenea agenţi electrofili 1,3-bifuncţionali. Prin reacţia lor cu malonodinitrilul, ca agent nucleofil CH acid, se elimină dimetilamină, compusul primar rezultat neputînd fi izolat ca urmare a ciclizării lui nemijlocite la 4-pirimidinimia corespunzătoare. În funcţie de substituenţii benzonitrililor şi arilaminelor iniţiale s-au obţinut săruri de azatrimetiniu şi pirimidinimine nedescrise anterior. Structurile substanţelor obţinute s-au dovedit prin spectre în IR, de masă, ^{1}H-RMN şi ^{13}C-RMN.

LIEBSCHER, J. şi KELBORO, Y. F., Z Chem., **29**, nr. 5, mai 1989, p. 170.

I.A.

O sinteză simplă a unor derivaţi de ω-halogenalchilstaniu. Substanţe cu formula generală $R_{4-m}Sn[(CH_2)_nX]_m$ (I) unde $m = 1, 2$; $n \geq 3$, $X = Cl, Br, I$, utile ca produse de plecare pentru sinteză a diferiţi compuşi organostanici, se pot obţine relativ uşor pornind de la derivaţi cu formula $R_{4-m}SnCl_m$ în care, în mediu de amoniac lichid, atomul de Cl se înlocuieşte cu Na. Derivaţii sodaţi astfel obţinuţi reacţionează cu dihalogenderivaţi $X(CH_2)_nX$ în eter, la -60°C, rezultînd compuşii cu formula I. Randamentele sînt de 28–72%. Metoda se poate aplica la o varietate largă de substanţe de plecare cu R diferiţi. Structurile compuşilor obţinuţi au fost dovedite prin analiză elementară, spectre ^{1}H–RMN şi ^{119}Sn-RMN. Reprezentanţii I cu $n = 1, 2$ nu pot fi obţinuţi prin această metodă. Compuşii I pot fi transformaţi în derivaţii Grignard corespunzători, ceea ce lărgeşte aplicabilitatea lor sintetică.

WEICHMANN, H. şi RENSCH, B., Z. Chem., **29**, nr. 5, mai 1989, p. 184.

I.A.

Prepararea rapidă a esterilor metilici ai acizilor graşi din grăsimi cu ajutorul hidroxidului de trimetilsulfoniu sau cu metoxid de sodiu. Pentru determinarea prin cromatografie de gaze a acizilor graşi din grăsimi se folosesc de obicei esterii metilici ai acestor acizi. Metodele cunoscute de obţinere a acestora fiind însoţite de dificultăţi, s-a elaborat o metodă

de transesterificare a trigliceridelor în metanol, catalizată de hidroxidul de trimetilsulfoniu (HTMS), chiar la rece. Reacţia decurge rapid în soluţie de 1,1,2-triclor-1,2,2-trifluoretan; soluţia rămîne clară şi poate fi injectată direct în evaporator la 250°C. În aceste condiţii, excesul de reactant pirolizează la metanol şi dimetilsulfură (DMS) — substanţe volatile. Acizii graşi liberi eventual prezenţi formează cu HTMS săruri, din care la 250°C rezultă de asemenea esteri metilici şi DMS. Întrucît metanolul format poate uneori interfera cu determinarea de acid butiric, s-a elaborat şi o metodă de transesterificare cu metoxid de sodiu în eter de petrol. Se dau detalii experimentale şi reprezentări de cromatograme de gaze ale unor amestecuri de esteri metilici obţinuţi conform metodei elaborate.

SCHULTE, E. şi WEBER, K., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 5, mai 1989, p. 181.

I.A.

Reacţiile enaminelor cu compuşi carbonilici. Prin reacţia *o*-clor-, *p*-nitro- şi *m*-nitrobenzaldehidei cu 1-(1-ciclopentenil) pirolidina (CP) au rezultat 3-(*o*-clorbenzoil)-1-ciclopentena, alcoolul 1-(3-ciclopentenil)-*p*-nitrobenzilic şi 2-(*m*-nitrobenzoil)-ciclopentanona fără să se poată izola intermediar 1-(5-aroil-1-ciclopentenil)pirolidine (ACP) ca produse de adiţie 1:1. În schimb, reacţia CP cu *p*-clor-, *m*-clor- şi *p*-metoxibenzaldehida duce la produse de adiţie de tipul ACP a căror hidroliză acidă duce la 2-aroilciclopentanonele corespunzătoare. S-a efectuat reacţia CP cu chinone din seria fenantrenului şi crizenului rezultînd în toate cazurile aducţii carbinolici obţinuţi prin adiţia enaminei în poziţia alilică la una din grupele carbonil. Randamentele adiţiilor se situează între 25 şi 60%. Structura tuturor compuşilor s-a dovedit prin microanalize elementare, date spectrale în IR şi UV, comparaţia punctelor de topire cu cele ale produselor sintetizate pe alte căi (unde a fost posibil) şi unele proprietăţi chimice.

KANDILE, N. G. şi ABDEL-LATIF, T. M., Acta Chim. Hung., **126**, nr. 2, mart.-apr. 1989, p. 271.

I.A.

Hidrogenoliza beta-lactamelor pe catalizatori de Ni; o metodă nouă de preparare a 1,3-aminoalcoolilor. Transformarea compuşilor care conţin legături C—N în cataliză eterogenă. Studiul reducerii azetidin-2-onelor (β-lactame) condensate cu cicloalcani ($n = 5-8$), compuşi relativ uşor accesibili din cicloalchene, în diferite condiţii, a dus la următoarele rezultate: 1) Reducerea cu $LiAlH_4$ conduce cu randamente de 55—68% la azetidinele condensate cu cicloalcanul corespunzător. 2) Hidrogenarea catalitică pe catalizatori metalici ca Pd/C, PtO_2 şi Ni-Raney la presiune reuşeşte numai în cazul Ni-Raney. La 150°C şi 70 atm. rezultă amestecuri de aminoalcooli (AA) ca produse principale, prin hidrogenoliza legăturii CO—NH, în proporţie de 75—85% din produs şi de carboxamide formate prin hidrogenoliza legăturii C_{ciclu}—N, ca produse secundare. Conversia scade cu creşterea lui *n*. Formarea AA are loc fără epimerizare rezultînd exclusiv *cis*-AA. Aceştia şi amidele formate concomitent pot fi separate foarte uşor. Metoda permite obţinerea AA pornind de la cicloalchene, în două faze, spre deosebire de 10—12 faze pe căile cunoscute pînă în prezent. 3) Hidrogenarea în sistem continuu la presiunea de hidrogen de 1 atm şi 300°C conduce în cazul unor catalizatori de Ni pe suport anorganic sau (cu conversie mai scăzută) pe Ni-Raney la amide, prin hidrogenoliza legăturii C_{ciclu}—N, în cazul $n = 5$ şi 6, şi la nitrilii corespunzători, în cazul $n = 7$ şi 8, alături de cantităţi mici de amide. Metodele descrise au importanţă preparativă.

BARTÓK, M., GERA, L., GÖNDÖS, GY. şi MOLNÁR, Á., Magy. Kém. Folyóirat, **95**, nr. 4, apr. 1989, p. 173.

I.A.

Proprietăţile chiroptice şi conformaţiile derivaţilor 4,5-saturaţi ai 5-aril-1,4-benzodiazepin-2-onelor. S-au efectuat studii chiroptice în vederea stabilirii configuraţiei absolute la centrul de chiralitate C—5 şi a stabilirii unor relaţii generale dintre spectrele DC şi geometria absolută a derivaţilor 4,5-saturaţi ai 1,4-benzodiazepin-2-onei, compuşi înrudiţi cu derivaţii de 1,3-dihidro-1,4-benzodiazepină, cunoscuţi ca substanţe cu acţiune psihotropă şi a căror geometrie a fost studiată în amănunt. Ca substanţe model au fost studiaţi enantiomerii 1-metil-5-fenil-1,3,4,5-tetrahidro-2H-1,4-benzodiazepin-2-onei ca atare şi substituiţi cu o grupă carbamoil în poziţia 4 sau o grupă metil în poziţia 3. Analiza spectrelor DC, compararea lor cu rezultatele unor calcule teoretice şi a studiilor prin difracţia razelor X a permis formularea unor reguli chiroptice simple care fac posibilă corelarea spectrelor DC cu configuraţia absolută a compuşilor substituiţi din clasa studiată. Aplicarea acestor reguli la spectrele DC a unsprezece perechi epimere 3,5 — şi *cis*, *trans* ale unor 1,4-benzodiazepin-2-one 4,5-saturate 3,5-disubstituite, care rezultă prin reducerea benzodiazepinonelor 4,5-nesaturate corespunzătoare, a permis stabilirea exactă a geometriei moleculare a acestor compuşi.

KAJTÁR, M., KÁJTAR, J., RÖHRICHT, J. şi ÁNGYÁN, J. G., Croat. Chem. Acta, **62**, nr. 2A, iun. 1989, p. 245.

I.A

6,8-Dibrom-2-metil-1,3-4(3H)-chinazolinone. Avînd în vedere că sistemul de ciclu chinazolinic este foarte important atît din punct de vedere chimic cît şi biologic s-au sintetizat o serie de 1,3-4 (3H)-chinazolinone cu activitate biologică potenţială: 6,8-Dibrom-2-metil-3,1-benzoxazin-4(H)ona, *(1)*, s-a preparat folosindu-se ca bază de sinteză acidul antranilic. Prin reacţia compusului *1* cu hidrazina (hidrat) s-a obţinut 3-amino-6,8-dibrom-2-metil-1,3-4(3H)chinazolinona *(2a)*. Acilarea acesteia cu anhidridă acetică şi benzoilarea cu clorură de benzoil în amestec piridină/dioxan a dat, cu randament, derivaţii acetil şi benzoil corespunzători (*2 a* şi, respectiv, *2 c*). Structura produşilor *2* s-a pus în evidenţă prin datele spectroscopiei în IR, de rezonanţă magnetică nucleară, de proton şi spectroscopiei de masă. Totuşi, pentru a converti gruparea 3-NH_2 în compusul *2a* într-o grupare —OH a trebuit să se izoleze *2 d*, ca singur produs de reacţie. Datele spectroscopice susţin această structură a produsului de diazotare. În continuare, *2 d* s-a preparat printr-o sinteză separată. S-a constatat că ambele probe preparate prin cele două căi sînt similare din toate punctele de vedere. Reacţia compusului *2 a* cu azotit de sodiu/acid clorhidric, poate fi explicată prin formarea intermediară a unei N-cloramide urmată de hidroliză. Analiza prin spectroscopie de masă a compuşilor *2a—d*, în prezenta investigare, şi a 2,4(1H,3H)-chinazolindionelor (*4*), substituite, a pus în evidenţă că picul ionic comun este, în general, produs datorită dublei ruperi în ciclul heterociclic al 1,3,4(3H)-chinazolinonei şi a sistemelor 2,4(1H,3H)-chinazolidionă, 3. În majoritatea cazurilor, fragmentarea comună de bază determină creşterea bazei picurilor, în special cînd ionii moleculari de bază nu sînt ioni bazici.

OSSMANN, A. E., EL-ZAHAB, M. M., EL-HAKIM, A. E. şi OSMAN, A. N., Pharmazie, **44**, nr. 2, febr. 1989, p. 113.

M.M.

Sinteza unor 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-1,3,-propandiamine ca agenţi dopaminergici potenţiali. Analogii bilateral diamino, în special N,N'-dialchil-N,N'-diaralchil şi N,N,N'-N'-tetraalchil-2(3,4-dimetoxi-fenil)-1,3-alchil şi N,N,N'N'-tetraalchil-2-(3,4-dimetoxi-fenil)-1,3-propandiaminele s-au preparat de la etil 3,4-dimetoxifenilacetat 1 utilizîndu-se dietil oxalat sau dietil carbonat. Compusul intermediar cheie format, 2: dietil 2-3,4-dimetoxi-fenil malonat, prin amidare cu o alchil sau aralchilamină potrivită şi îndepărtarea concomitentă a etanolului produs a permis obţinerea N,N'-dialchil sau N,N'-diaralchil-2-(3,4-dimetoxifenil)-malonamidelor 4—9. Derivatul N,N'-dietilic 3 ar trebui să nu fie obţinut prin această metodă. Reducerea malonamidelor 3—9 utilizînd un amestec echimolar de $LiAlA_4$ şi clorură de aluminiu anhidră a condus la obţinerea diaminelor bilaterale 10—16. N,N'-di-n-butil-2-(3,4-dimetoxi-fenil)-1,3-propandiamina 12, s-a preparat, de asemenea, prin aminoliza 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-1,3-propandiil-di-*p*-toluen sulfonatului 18, care s-a obţinut prin tosilarea 2-(3,4-dimetoxi-fenil)-1,3-propandiolului N,N,N, Tetrametil şi N,N'-di-n-butil-2 N,N-dimetil-2-(3,4-dimetoxi-fenil)1,3-propandiaminele 21 şi 22 s-au preparat prin metilarea reductivă exhaustivă a 2-(3,4-dimetoxi-fenil)1,3-propandia-

minei 20 şi a derivatului său N,N'-di-n-butilic, utilizînd un amestec de soluţie formaldehidă şi acid formic. Structura compuşilor formaţi s-a confirmat prin spectrele în: infraroşu, de rezonanţă magnetică nucleară de proton şi de masă, a unor compuşi reprezentativi.

RAGAB, M. şi colaboratorii, Pharmazie, **44**, nr. 2, feb. 1989, p. 115.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Amestecătoare statice. Amestecătoarele statice realizează amestecarea unor materiale — de obicei în fază fluidă — în construcţii tubulare pe distanţe relativ scurte. Calitatea amestecării după trecerea prin amestecătoare statice se evaluează prin măsurarea distribuţiei concentraţiei, a temperaturii sau a conductibilităţii electrice luînd drept criteriu adesea coeficientul de variaţie V = devierea standard/valoarea medie. Se consideră că amestecarea a două lichide dă un produs omogen dacă $V \leqslant 0{,}05$. V depinde de proprietăţile materialelor de amestecat (viscozitate, densitate etc.), de condiţiile de operare (presiune hidrodinamică, temperaturi, raport de volume etc.) şi de caracteristicile geometrice ale amestecătorului. Energia necesară pentru realizarea amestecării este furnizată de energia de curgere şi se manifestă prin pierderea corespunzătoare de presiune. Se arată pe scurt criteriile de alegere a unui amestecător static ţinînd cont de cheltuielile de investiţie şi de operare. Se compară parametrii pentru amestecătoare statice produse de diferite firme.

KALBITZ, H., Chem. Ind., **112**, nr. 4, apr. 1989, p. 74.

I.A.

Probleme referitoare la comportarea dinamică a unor cascade de reactoare cu agitare. Cercetările efectuate se referă la comportarea dinamică a unor cascade de reactoare cu agitare, cu funcţionare continuă, ideale. Sînt prezentate reacţiile modelare pornind de la premiza că reacţia, desfăşurată la volum constant, este de ordinul n şi că este valabilă legea lui Arrhenius pentru dependenţa de temperatură a constantelor de viteză de reacţie. S-a considerat o cascadă formată din trei reactoare. Calcularea comportării la pornire a fost efectuată mai întîi în condiţia că concentraţia la start din fiecare reactor este egală cu cea de alimentare. Diagrama de stare arată că desfăşurarea pînă la atingerea punctului de echilibru este aproape identică în toate cele trei reactoare. A fost studiată apoi, ca perturbare, modificarea debitului. La eliminarea completă a alimentării, toate trei reactoare se comportă ca recipiente cu agitare cu funcţionare discontinuă. La micşorarea debitului la 1/10 din valoarea iniţială, se observă o întoarcere a profilului de temperatură. La mărirea debitului (de două sau de cinci ori), temperaturile scad, de asemenea şi viteza de reacţie, iar concentraţiile cresc.

LIPPERT, S. şi PANNIER, R., Chem. Tech. (Leipzg), **41**, nr. 6, iun. 1989, p. 236.

E.B.

Conţinutul de gaze şi transferul de masă într-o coloană cu bule cu n-parafine drept fază lichidă. Pentru proiectarea unor reactoare cu coloană cu bule, sînt necesare, ca mărimi hidrodinamice, conţinutul relativ de gaze şi coeficientul de transfer de masă referitor la volume. Pînă în prezent nu a fost posibilă calcularea acestor doi parametri. Scopul cercetărilor efectuate de autori a fost investigarea transformării gazului de sinteză în produse intermediare organice, într-un amestec de n-parafine ca fază lichidă. Pentru obţinerea unor date de proiectare pentru acest proces, s-a urmărit determinarea conţinutului relativ de gaze şi a coeficientului de transfer de masă, în n-parafine ca fază lichidă, în funcţie de diferiţi parametri semnificativi, cum sînt viteza gazului, proprietăţile lichidului şi modul de repartizare a gazului. Cercetările au fost efectuate într-o aparatură de sticlă cu diametrul interior al coloanei de 40 mm şi înălţimea acesteia de 2 m. S-a constatat că conţinutul relativ de gaze corelează bine cu relaţia indicată de Bach şi Pithofer, cum şi cu cea modificată de Akita şi Yoshida. În domeniul de curgere atît omogenă, cît şi eterogenă, coeficienţii de transfer de masă depind liniar de conţinutul de gaze, dar sînt influenţaţi de proprietăţile lichidului.

RODEMERCK, U., WINKLER, K., STEINBRECHT, D. şi KRATOCHVILL, J., Chem. Tech. (Leipzig), **42**, nr. 6, iun. 1989, p. 243.

E.B.

Dinamica unor unităţi de fracţionare. II. Turnuri de absorbţie sub dinamică neliniară. În nota precedentă a fost prezentată modelarea dinamică a unor turnuri de absorbţie sub ipoteza simplificatoare ca compatibilă cu o interpretare liniară a problemei, respectiv cu o interpretare „liniară". Concluziile deduse sînt valabile în domeniul de condiţii în care asemenea premize sînt aplicabile, dar suferă de limitări intrinsece cînd se urmăreşte extinderea studiului. În asemenea condiţii devine necesară adoptarea unui algoritm numeric care să rezolve ecuaţiile modelului, ceea ce atrage cu sine oportunitatea unei revizuiri a modelului. În nota prezentată, se discută în detaliu starea staţionară şi modelele tranzitorii ale talerelor (zona activă şi zona de preaplin) pentru o coloană de absorbţie, în vederea stabilirii întregului sistem de ecuaţii algebrice şi diferenţiale din care este constituit modelul. Se arată apoi în ce măsură acesta poate sau nu poate prevedea. În continuare se ia în consideraţie problema numerică rezultată, ce calitate are şi ce cerinţe ar trebui să aibă algoritmul numeric pentru a putea fi aplicat cu rezultate satisfăcătoare. Alegerea corectă a algoritmului care trebuie adoptat permite ca sistemul de ecuaţii să fie impus coloanei, ţinînd seamă de timpii caracteristici ale disturbanţelor. În final se prezintă şi se discută cîteva exemple de simulare a unui turn de absorbţie sub hidraulică şi compoziţie tranzitorii, pentru a se ilustra înţelegerea modelului şi calitatea rezultatelor obţinute cu el.

BIARDI, G., ROVAGLIO, M. şi MEOTTI, C., Ing. Chim. Ital., **25**, nr. 3—4, mai 1989 (Supl. la Chim. Ind., **71**, nr. 5, mai 1989), p. 2.

E.B.

Cu privire la adsorbţia în fază lichidă a unor amestecuri de 1-octenă--n-octan pe zeolit NaX. La separarea adsorbtivă a unor amestecuri de hidrocarburi, procesele termodinamice şi chimice care se desfăşoară în absorbitor cu pat fix sînt caracterizate în esenţă prin curbele de străpungere, a căror poziţie şi formă dau indicaţii cu privire la eficienţa procesului de separare. Scopul cercetărilor autorilor a fost stabilirea influenţei parametrilor de proces asupra comportării dinamice a curbelor de străpungere la amestecuri de 1-octenă-n-octan şi modelarea matematică a curbelor de străpungere obţinute. Ca parametrii de proces au fost urmăriţi concentraţia, viteza de curgere şi temperatura. Adsorbţia dinamică a amestecului celor două hidrocarburi a fost efectuată pe un zeolit NaX. Modificarea poziţiei şi formei curbelor de străpungere în funcţie de parametrii menţionaţi este discutată în lumina influenţei diferite a dispersiei axiale, difuziunii prin pori şi transferului de masă asupra procesului de adsorbţie. Pentru descrierea curbelor de străpungere s-a apelat la modelul lui Rosen cu coeficienţi de difuziune efectivi modificaţi şi la izoterme Langmuir. S-a constatat o bună concordanţă între curbele de străpungere stabilite experimental şi cele calculate. Devieri apar în domeniul inferior ($c/c_0 = 0-0{,}3$) şi în domeniul de saturare ($c/c_0 > 0{,}8$).

SCHÖLLNER, R., VOLKMANN, E., FLOCK, W., HOFFMANN, J. şi KLUGE, G., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 6, iun. 1989, p. 252.

E.B.

Absorbţia oxisulfurii de carbon în soluţii apoase alcaline: strategii noi. Oxisulfura de carbon este o impuritate indezirabilă în numeroase gaze industriale, din motive ecologice sau ca posibilă otravă pentru catalizatori. În absenţa CO_2, COS este absorbit în soluţii apoase de NaOH care îl descompun, dar în care acest gaz este doar puţin solubil. S-au efectuat studii de absorbţie a COS în soluţii apoase alcaline cu un conţinut de toluen ca o a doua fază lichidă emulsionată; concentraţia NaOH 1 M, temperatura $30 \pm 1°C$, $p = 1$ atm., diametrul mediu al picăturilor de emulsie 1.10^{-6} m, emulsionare în prezenţă de emulgator, cu agitare mecanică sau cu ultrasunet. Rezultatele experimentale au fost analizate pe baza unui model de transfer de masă în

stare nestaţionară. S-a constatat — în concordanţă bună cu calculele teoretice — că la un conţinut de toluen de 20% (v/v), viteza de absorbţie a COS în faza apoasă creşte de 2,5 ori. O soluţie apoasă alcalină (0,25 kmol/m³) cu un conţinut de 50% în greutate de 2-propanol duce la o mărire a vitezei specifice de absorbţie a COS de patru ori, datorită în principal solubilităţii mai mari a COS în astfel de soluţii.

CHAUDHURI, S. K., SHARMA, M. M., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 6. iun. 1989, p. 870.

I.A.

Cu privire la pulverizarea suspensiilor în absorbitoare de spray la desulfurarea gazelor de ardere. Pentru îndepărtarea dioxidului de sulf din gazele de ardere de la centralele energetice pe bază de cărbuni se aplică de obicei procedee de spălare cu var sau piatră de var. Contactul dintre gazele de ardere şi absorbant se realizează prin pulverizarea acestuia în absorbitoare de spray. În acest scop se folosesc diferite forme de duze. Caracterizarea proprietăţilor lor de funcţionare este o bază importantă pentru dimensionarea şi conducerea procesului la absorbitoare de spray. Deoarece duzele sînt dispuse într-un plan sau în mai multe planuri, interacţiunile dintre ele aparţin de asemenea proprietăţilor de funcţionare a absorbitorului. În articol se prezintă cercetările experimentale cu privire la comportarea la funcţionare a unor duze la pulverizarea suspensiilor absorbante. Tipul duzei alese a fost format din trei părţi: o parte cilindrică cu intrare tangenţială, o placă de acoperire şi o placă de bază cu un orificiu de ieşire. Caracteristicile de funcţionare a duzei au fost descrise prin teoria potenţială. A fost modelată repartizarea lichidului pe secţiunea de pulverizare. Sînt indicaţi parametrii de pulverizare. Repartizarea picăturilor după mărimi a fost stabilită prin metoda fotografică. S-a constatat că pentru un domeniu de mărimi de particule cu $\alpha = 0{,}15 - 1{,}50$ mm nu s-a produs o coalescenţă semnificativă în domeniul de interacţiuni al mai multor duze.

RUHLAND, F., KIND, R., WEISS, S. şi BÖHME, K.-H., **41**, nr. 6, iun. 1989, p. 239.

E.B.

COROZIUNE

Folosirea unor derivaţi cu funcţiuni mixte de hidrazină şi oximă ca inhibitori de coroziune pentru aluminiu în acid clorhidric. Prin metode de pierdere de masă şi de polarizare galvanostatică s-a studiat coroziunea aluminiului în HCl 2N în prezenţa unor inhibitori de tip N^2-acilhidrazone ale monoximei butandionei obţinuţi din monoxima butandionei şi hidrazida unui acid. S-a folosit ca inhibitor şi clorura de N^1-fenil-N^2-(2-piridiniu)acetilsemicarbazidă. Toţi inhibitorii influenţează atît curbele de polarizare catodică cît şi pe cele de polarizare anodică; adsorbţia lor la suprafaţa metalului are loc conform izotermei de adsorbţie Langmuir. Eficacitatea substanţelor studiate ca inhibitori pare să depindă de densitatea electronică pe carbonul carbonilic scăzînd odată cu aceasta. S-a studiat şi efectul temperaturii asupra vitezei de coroziune. S-au calculat şi s-au interpretat şi unele funcţiuni termodinamice.

FOUDA, A. S., MOUSSA, M. N. şi EL-BAZ, A. M., Korrosion, **20**, nr. 3, 1989, p. 111.

I.A.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Hectorit — un silicat de magneziu cristalin de viitor. Silicaţii cristalini manifestă o intensă însemnătate economică, care creşte mereu odată cu dezvoltarea industriei. Vasta existenţă în natură şi multiplele posibilităţi de sinteze formează baza numeroaselor aplicaţii, dintre care trebuie menţionate cu prioritate producţia de ceramice, rafinarea uleiurilor şi grăsimilor şi fabricarea de catalizatori şi adsorbanţi. Dintre mineralele argiloase, disponibile numai în mod limitat în natura, face parte hectoritul, un mineral argilos din grupa smectitelor. El este un silicat cu trei straturi, cu succesiunea de straturi T—O—T şi cu formula structurală teoretică $(Mg_{5,33}Li_{0,67})^{VI}\ (Si_8)^{IV}O_{20}(OH, F)_4Na^+_{0,67}\,nH_2O$. Aplicaţiile industriale crescînde au stimulat obţinerea hectoritului prin sinteză, mai ales că mineralul se găseşte în natură în cantităţi limitate şi este adesea impurificat. Numeroasele procedee de sinteză cunoscute se pot împărţi în trei categorii: sinteze hidrotermice, sinteze la temperaturi ridicate şi combinaţii între procese la temperaturi ridicate şi hidrotermice. Pentru aplicaţiile hectoritului, au importanţă următoarele proprietăţi: capacitatea de schimb cationic, capacitatea de intercalare, capacitatea de umflare pînă la separarea straturilor şi formarea de soli în faze apoase şi organice şi modificabilitatea la „pillared clays" (argile pilierice). Toate aceste aspecte sînt discutate pe larg în articol.

BERGK, K.-H., WOLDT, W. şi PORSCH, M., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 6, iun. 1989, p. 245.

E.B.

Reextracţia electrochimică a metalelor din grupa platinei. I. Recuperarea din extracte pe bază de clorură de tri-n-octilamoniu. S-a demonstrat prin lucrări experimentale că metalele din grupa platinei pot fi recuperate din extracte pe bază de săruri ale aminelor terţiare prin trecerea unui curent electric continuu printr-un sistem ce conţine extractul metalului respectiv sub formă de membrană lichidă de grosime 4 mm, limitată cu filme din celofan care nu afectează trecerea curentului. S-a găsit că gradul de reextracţie a $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ şi $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ creşte considerabil cu creşterea densităţii de curent şi a timpului de trecere a acestuia; creşterea concentraţiei agentului de extracţie — clorură de tri-*n*-octilamoniu în dicloretan, la faza de extracţie, reduce semnificativ gradul de extracţie a acestor metale. S-a stabilit că, spre deosebire de metoda reextracţiei lichide, în cazul de faţă natura şi concentraţia agentului de reextracţie nu exercită o influenţă semnificativă asupra proceselor ce au loc. S-au stabilit criteriile de alegere a solventului organic şi s-a demonstrat rolul acestuia în procesele de reextracţie electrochimică. Metoda elaborată permite reextragerea Pd(II), Pt(IV) şi Ru(IV) cu soluţii diluate de acizi minerali, cu randamente de 90—100%.

KULIKOVA, L. D., PETRICENKO, O. I., SADYRBAEVA, T. J. şi JANSONE, A. K., Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser., nr. 3, iun. 1989, p. 316.

T.A.

Reextracţia electrochimică a metalelor din grupa platinei. II. Recuperarea din extracte pe bază de săruri de baze cuaternare de oniu. S-a studiat recuperarea Pd(II), Pt(IV) şi a Ru(IV) din extracte pe bază de săruri ale bazelor cuaternare de oniu, şi anume a clorurilor de trialchilbenzilamoniu şi tetrafenilfosfoniu, prin metoda reextracţiei electrochimice cu utilizarea de membrane lichide. S-a demonstrat că această metodă poate fi utilizată pentru trecerea directă a metalelor studiate în soluţii diluate de acizi minerali cu randamente aproape cantitative. S-a găsit că mărirea densităţii de curent continuu, a timpului de trecere a acestuia, ca şi micşorarea concentraţiei de sare a bazei cuaternare de oniu la faza de extracţie măreşte considerabil gradul de recuperare a metalelor din grupa platinei. Procesele electrochimice ce au loc nu sînt influenţate de natura acidului mineral folosit pentru reextracţie şi de concentraţia acestuia.

KULIKOVA, L. D., PETRICENKO, O. I., SADYRBAEVA, T. J. şi JANSONE, A. K., Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser., nr. 3, iun. 1989, p. 316.

T.A.

Reextracţia electrochimică a metalelor din grupa platinei. III. Recuperarea paladiului (II) din extracte saturate pe bază de cloruri de tri-n-octilamoniu şi trialchilbenzilamoniu. S-au cercetat procesele de reextragere electrochimică a paladiului (II) cu soluţii diluate de acizi minerali din extractele organice saturate pe bază de cloruri de tri-*n*-octilamoniu şi trialchilbenzilamoniu ca agenţi de extracţie, cu trecerea de curent continuu. S-a demonstrat că extracţia paladiului din fazele organice ce conţin un amestec de combinaţii cu anionii mono- şi dinucleari $PbCl_4^{2-}$ şi $Pd_2Cl_6^{2-}$ decurge cu descompunerea celor din urmă. Din studiul parametrilor a reieşit că gradul de reextragere a paladiului creşte cu creşterea densităţii de curent şi a duratei de trecere a acestuia precum

şi cu reducerea conţinutului de metal în extract. Ca solvenţi organici pentru extracţie s-au folosit metilizobutilcetona, alcoolul benzilic, dicloretanul, *o*-diclorbenzenul şi benzaldehida, iar reextracţia s-a efectuat cu soluţii 1 M de acizi sulfuric, clorhidric sau azotic; s-a constatat că natura solventului organic joacă un rol important, rezultatele cele mai bune fiind obţinute cu *o*-diclorbenzen, iar natura acidului mineral şi a agentului de extracţie practic nu influenţează rezultatele reextracţiei.

SADYRBAEVA, T. J., KULIKOVA, L. D. şi PURIN, B. A., Latv. P.S.R. Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser., nr. 3, iun. 1989, p. 329.

T.A.

Instalaţie pilot pentru recuperarea uraniului din acid fosforic — primele rezultate experimentale în condiţii de exploatare. Pe baza unei tehnologii proprii elaborată la scară de laborator şi brevetată, care prevede recuperarea uraniului conţinut în acidul fosforic, prin două operaţii de extracţie, şi anume: extracţia U(IV) cu soluţie de acizi mono- şi dinonilfenilfosforici în petrol şi extracţia U(VI) cu o soluţie în petrol a unui amestec sinergetic de acid di-(2-etilhexil)-fosforic şi de oxid de trioctilfosfină, s-a construit şi s-a pus în funcţiune o instalaţie pilot. Se dau fluxul de materiale şi schema tehnologică ale acesteia. Pe baza lucrărilor de punere în funcţiune şi a probelor tehnologice efectuate, s-a constatat că posibilităţile de operare existente permit conducerea proceselor de extracţie cu un raport între faze şi randamente conforme proiectului; s-au cules informaţii privind perfecţionarea sistemului de reglare şi control, necesitatea înlocuirii unor aparate şi a modificării sistemului de montare în unele puncte. Se preconizează continuarea lucrărilor de pilotare cu studiul unor parametri. Analiza economică efectuată a arătat că se poate atinge un indice de eficienţă E = 2,97 faţă de minimum 1 conform proiectului; investiţia de 10,636 miliarde zloţi s-ar recupera într-o perioadă de 8 ani.

GRABAS, G., SOBIEGRAJ, P. şi SIELICKI, A., Chemik, **42**, nr. 5, mai 1989, p. 126.

T.A.

Valorificarea fluorului — produs secundar de la industria de îngrăşăminte. S-a elaborat o tehnologie de obţinere a fluorurii de calciu din H_2SiF_6 — deşeu de la fabricarea îngrăşămintelor — şi cretă, într-o singură fază. S-au stabilit parametrii optimi de reacţie. şi anume raportul într-o fază lichidă şi fază solidă în suspensia de cretă de minim 15:1 şi *p*H-ul final al amestecului de reacţie de 4—4,5. Metoda a fost verificată într-o instalaţie industrială. Fluorura de calciu obţinută poate fi utilizată pentru fabricarea acidului fluorhidric, iar şarjele cu un conţinut ceva mai ridicat de silice pot fi valorificate în siderurgie. Această tehnologie permite utilizarea unor soluţii foarte diluate de acid fluorosilicic, ceea ce asigură o recuperare completă a fluorului. Ca o alternativă, s-a produs şi o metodă de obţinere concomitentă a CaF_2 şi KOH prin reacţia acidului fluorosilicic cu clorură de potasiu; precipită SiO_2, care este separat, iar soluţia se tratează cu var, rezultînd CAF_2 şi o soluţie de KOH, care se recirculă parţial, iar restul poate fi folosit ca atare, fiind mai economic în comparaţie cu KOH obţinut prin metoda electrochimică.

GLABISZ, U., GABRYEL, H., KIC, B., KACALSKI, L. şi GRZMIL, B. Przem. Chem., **68**,, nr. 1, ian. 1989, p. 29.

T.A.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Condiţionarea azotatului de amoniu granulat fabricat la un combinat de produse azotoase din R.P.P. Ca urmare a unei colaborări de lungă durată între uzina producătoare şi institutul de cercetare referitor la îmbunătăţirea calităţii azotatului de amoniu, problema s-a rezolvat prin stabilirea unui mod de lucru adecvat la introducerea agenţilor de condiţionare a acestui îngrăşământ. Se recomandă introducerea în topitura de azotat de amoniu a unei cantităţi de cel mult 0,7% (exprimat ca ion sulfat) sulfat de amoniu, menţinerea conţinutului de apă la un nivel de 0,2%, un regim de răcire adecvat pentru asigurarea unei rezistenţe mecanice ridicate, stropirea granulelor cu o soluţie de agent activ de suprafaţă şi aplicarea pe produsul granulat a unei pudre de calcar în proporţie de 2,5% sau de diatomită în proporţie de 1,3%. Tehnologia descrisă asigură obţinerea unui îngrăşământ granulat care îşi păstrează capacitatea de curgere în întreaga perioadă de la fabricare pînă la aplicare.

MARKIEWKA, H., WYSTUP, E., SKALSKI, A. şi KOZLOWSKA, J., Przem. Chem., **68**, nr. 2, febr. 1989, p. 64.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Solubilitate în apă a produselor de alchilare a benzenului cu etilenă rezultate în instalaţii industriale. S-a cercetat solubilitatea în apă în intervalul de temperatură 20—80°C a amestecurilor de benzen, etilbenzen şi polialchilbenzeni superiori, care se formează în procesul industrial de fabricare a etilbenzenului. S-au cercetat produse preluate direct din instalaţia industrială. Soluţiile apoase ale acestora s-au extras cu *n*-hexan, iar extractele au fost analizate prin cromatografie de gaze, cu standard intern. Se dau în detaliu condiţiile de lucru. Din rezultate reiese că solubilitatea amestecurilor studiate depinde în primul rînd, celelalte condiţii fiind identice, de conţinutul de benzen în faza organică.

WRÓBEL, J., SZUBA, T., WRZESIEN, E. şi KOSSAKOWSKI, A., Przem. Chem., **68**, nr. 2, febr. 1989, p. 76.

T.A.

Cercetări privind valorificarea unor produse secundare şi deşeuri prin obţinerea de lacuri de asfalt modificate. Ca urmare a unor lucrări experimentale efectuate, s-a constatat că în procesul de obţinere a lacurilor de asfalt cu destinaţie generală este posibilă înlocuirea răşinii cumaron-indenice cu deşeuri de lacuri electroizolante şi polistiren, precum şi ceară de polietilenă şi polipropilenă atactică, care apar ca produse secundare. De asemenea este posibilă înlocuirea asfalturilor tradiţionale cu deşeul de asfalt PK-90. Cele mai bune proprietăţi prezintă lacurile care au un conţinut de deşeuri apropiat de conţinutul de răşină cumaron-indenică în lacurile de referinţă. Lacurile preparate cu valorificarea deşeurilor se caracterizează prin rezistenţă îmbunătăţită la zgîriere şi variaţii de temperatură, la acţiunea apei şi acidului clorhidric 10%, prin temperatura de aprindere mai ridicată, fără a fi afectate alte proprietăţi. O condiţie obligatorie a obţinerii de lacuri cu proprietăţi bune este omogenizarea perfectă a componentelor care depinde de felul, cantităţile şi ordinea de dozare a acestora şi de temperatura de lucru. Aplicarea tehnologiei descrise cu folosirea de deşeuri şi produse secundare aduce avantaje economice şi ecologice.

ZIELIŃSKI, J., LISZYŃSKA, B. şi BUKOWSKI, A., Chemik, **42**, nr. 5, mai 1989, p. 129.

T.A.

MEDICAMENTE

Granularea în strat fludizat ca o metodă de preparare pentru pelete. Se descrie detaliat prepararea de pelete în strat fluidizat, cu lactoză ca substanţă model, pentru medicamentele cu mare solubilitate în apă şi cu pastă subţire de amidon de cartofi ca liant. Un design factorial arată că presiunea aerului comprimat la duză, viteza de curgere a soluţiei de liant, concentraţia liantului şi cantitatea soluţiei de liant constituie factori importanţi care afectează granulele. O creştere suficientă a granulei este obţinută printr-o viteză mare de curgere a soluţiei de liant, concentraţie mare de liant şi presiune scăzută a aerului comprimat. Rotunjirea granulelor este îmbunătăţită printr-o viteză mai mare de curgere a soluţiei de liant şi o concentraţie mai mică a acestuia. Rezistenţa la rupere a granulei creşte pe măsura măririi cantităţii şi concentraţiei de liant. Adăugarea de PVP sub formă de pulbere, ca liant conduce la granule neregulate. Mărimea particulelor materialului de bază ar trebui să fie mai mică decît 100 μm, în vederea

rotunjirii peletelor cu o suprafaţă netedă. În condiţii optime, prepararea peletelor în strat fluidizat este posibilă, deşi rezistenţa mecanică şi densitatea peletelor nu este încă satisfăcătoare.

VON KNOP, K. şi LIPPOLD, B. C., Pharm. Ind., 51, nr. 3, mart. 1989, p. 302.

M.M.

Caracterizarea şi prelucrarea unei substanţe active pentru dezvoltarea formelor farmaceutice solide. Prima parte a articolului se referă la caracterizarea unei substanţe active ca o necesitate primară pentru o dezvoltare raţională a formelor de dozaj personal, solide. În acest scop trebuie să se determine proprietăţile formei solide: mecanice, termice, interfaciale şi de sorbţie a apei, ca şi stabilitatea fizică şi chimică. De asemenea, trebuie să se cunoască dizolvarea în mediu apos, proprietăţile substanţei în soluţie şi repartiţia între fazele lipofilă şi apoasă şi să se ia în consideraţie posibilile interacţiuni între substanţă şi alte materiale. În special trebuie să se investigheze compatibilitatea cu substanţele adjuvante. Ocazional, pot avea loc interacţiuni cu aparatura de comprimare şi materialele conteinerelor. În vederea preparării pe scară largă industrială este important să se asigure siguranţa în diferite condiţii de manipulare şi de fabricaţie, ca şi siguranţa substanţei faţă de mediul înconjurător. În a doua parte a articolului se prezintă măsurile care pot fi luate pentru îmbunătăţirea proprietăţilor adverse a substanţelor active prin metode fizice şi chimice, de exemplu: măcinare, acoperire, adsorbţie, formarea de dispersii solide sau prin complexare.

VON STAHL, P. H., Pharm. Ind., 51, nr. 4, apr. 1989, p. 425.

M.M.

Trometamin — o alternativă în gelurile-carbomer conţinînd amine. Hidrogelurile de uz farmaceutic şi cosmetic sînt frecvent preparate cu carbomer ca agent de formare a gelului. Respectivele geluri posedă o capacitate bună de întindere pe piele, claritate şi proprietăţi bune de curgere. În vederea reducerii formării de produse secundare în preparatele în care se introduce conţinutul de trietanolamină (TEA) s-a folosit ca agent de neutralizare a acizilor poliacrilici Neutrol, TE(tetrahidroxipropil-etilendiamina) care, ca şi TEA, formează geluri clare, compatibile, şi care se întind uşor la aplicare. O alternativă posibilă în acelaşi scop — care a atras o oarecare atenţie de mai de mult timp — este trometamina (2-amino-2-(hidroximetil)-1, 3 propandiol. Trometaminamină primară disponibilă în formă cristalină de mare puritate chimică, are o putere de neutralizare de +29,700 J/mol, ceea ce înseamnă că această substanţă este un agent neutralizant pentru Carbopol, deci poate substitui alte amine la prepararea gelurilor-carbomer. Proprietăţile gelurilor corespund cu cele ale gelurilor neutralizate cu aminele convenţionale. Datorită structurii sale moleculare şi purităţii mari trometamina poate, de asemenea, să reducă sau să elimine pericolul formării nitrozaminelor cancerigene.

BREMECKER, K. D., Pharm. Ind., 51, nr. 2, febr. 1989, p. 199.

M.M.

Efectul procesului de comprimare asupra microorganismelor. I. Comportarea la comprimare a granulelor şi reducerea indusă a germenilor. Reducerea conţinutului microbian al granulelor datorat procesului de comprimare s-a investigat inducîndu-se o contaminare arbitrară a acestora. În granulele preparate prin granularea umedă a lactozei monohidrat, a amidonului de porumb, Elcema P 050 şi a fosfatului acid de calciu dihidrat s-au inoculat cocci Gram-pozitiv, roduri Gram negativ, spori bacterieni, spori fungici şi celule — de drojdii. S-a constatat că reducerea numărului de germeni depinde de forţa de comprimare; pentru 25 log KN factori de reducere s-a obţinut de la 0,5—1 spori bacterieni, 2—5,5 fungi şi 1—3 resturi de microorganisme investigate. Variaţia diametrului ponsoanelor, vitezei de comprimare şi cantităţilor de stearat de magneziu adăugat nu a avut nici un efect marcat asupra reducerii numărului de germeni. Prin comprimare repetată a comprimatelor neefectate nu s-a putut obţine nici o reducere viitoare a conţinutului în germeni; aceasta a avut loc prin comprimare după ruperea iniţială a comprimatelor preparate (brichetare) cu ajutorul unei mori conduse manual. Comportarea la comprimare (investigată prin măsurarea greutăţii comprimatului, a forţei de transmisie pe ponsonul cel mai de jos, rezistenţa la rupere, raportul suprafeţelor descrise de Emschermann şi suprafeţele curbelor forţă—dislocuire, ar trebui să nu fie corelate la reducerile numărului de diferiţi germani observate la utilizarea de diferiţi excipienţi de comprimare.

GRAF, E., SCHEER, R. şi SCHÖLLHORN, TH., Pharm. Ind., 51, nr. 2, febr. 1989, p. 193.

M.M.

Utilizarea de doze cu frecvenţă mare în testarea stabilităţii unguentelor hidrofile conţinînd apă. Energia ultrasunetelor şi microundele dozate cauzează modificări ale proprietăţilor fizice ale unguentelor-emulsie hidrofile, în funcţie de stabilitatea originală. S-au studiat emulsiile U/A cu conţinut în creştere de apă şi concentraţie care constituie baza unguentelor prevăzute în SAB9. Tratate cu doze de mare frecvenţă, emulsiile stabile au prezentat o scădere în mică măsură a cineticilor de separare, a limitei curgerii şi a vîscozităţii. De asemenea nu s-a constatat nici o modificare a proprietăţilor termice. Cineticile de separare a emulsiilor cu stabilitate limitată, totuşi, sînt modificate de către energia ultrasunetelor şi microundele dozate. Emulsiile cu o stabilitate limitată, dependentă de conţinutul în apă, prezintă o reducere a cineticilor de separare, iar emulsiile cu stabilitate limitată, dependentă de incompatibilitate arată o creştere a cineticilor de separare. Din punct de vedere reologic s-au găsit o viscozitate şi o energie tixotropă mai reduse. Analiza termică a emulsiilor cu stabilitate limitată, tratate cu microunde, a pus în evidenţă energie şi temperaturi de tranziţie mai mari. Corelarea cineticilor de separare şi stabilitatea s-au optimizat prin analiză cu ajutorul calculatorului şi date analitice. Experimentările efectuate în timpul stocării pe o perioadă de timp mai îndelungată au pus în evidenţă cît este de potrivit tratamentul cu microunde pentru testele de stress.

Herrn Prof. dr. Dr. h. c. PAUL HEINZ LIST., Pharm. Ind., 51, nr. 2, febr. 1989, p. 188.

M.M.

APE REZIDUALE

Epurarea de ape reziduale industriale prin metoda difuziunii prin membrane lichide. Metoda difuziunii prin membrane lichide (DMP) s-a dezvoltat ca o perfecţionare a extracţiei cu solvenţi reunindu-se etapele de extracţie şi de reextracţie. Soluţia de reextracţie se emulsionează într-o fază organică, de obicei un solvent format din hidrocarburi cu adăugare de substanţe tensioactive pentru stabilizarea emulsiei, care se aduce în contact cu apele reziduale. Faza organică separă cele două faze apoase şi funcţionează ca o membrană lichidă. La interfaţa exterioară, substanţa de separat pătrunde în faza organică şi, difuzînd prin aceasta, se transmite soluţiei de reextracţie. În cazul în care se urmăreşte îndepărtarea de ioni metalici din apele reziduale la faza organică se adaugă o substanţă de transport care formează cu ionii un complex solubil în FO ce este transportat de la interfaţa exterioară spre cea interioară, unde cedează ionul metalic soluţiei de reextracţie, iar moleculele substanţei de transport neîncărcate difuzează în direcţia contrară. Prin aplicarea metodei DMP se efectuează concomitent epurarea apelor reziduale prin separarea practic completă din soluţiile de concentraţii joase a diferitelor impurităţi şi recuperarea lor sub formă de soluţii concentrate valorificabile. Metoda este îndeosebi aplicabilă la separarea metodelor grele din soluţii apoase. Eficienţa metodei este ilustrată prin recuperarea zincului (substanţe de transport: acizii di-(2-etilhexil)-di-şi monotiofosforici) din apele reziduale de la industrie de vîscoză sau din apele de spălare a reziduurilor de la instalaţii de ardere a deşeurilor menajere (date în paranteză): se dau conţinuturile de Zn în mg/l: ape introduse 230 (600), ape epurate 2 (90), soluţia de reextracţie îmbogăţită 22 000 (30 000). Metoda comportă cheltuieli de exploatare deosebit de scăzute din cauza pierderilor nesemnificative de solvenţi.

MARR, R., DRAXLER, J. şi BART, H. J., Chem. Ind., 112, nr. 4, apr. 1989, p. 78.

I.A

Îndepărtarea ionilor de mercur din ape reziduale. S-a cercetat îndepărtarea ionilor de Hg din apele reziduale de la electroliza cu mercur a NaCl, ape ce conţin mai ales NaCl, NaOH şi 1,23 mg Hg/l, cu ajutorul cationiţilor tiolici de 3 tipuri, şi anume: cu grupe funcţionale $-SH$ şi $-SO_3H$ în raport 4:1 (tipul 1), $-SH$ (tipul 2) şi $-CH_2SH$ (tipul 3). Toţi cationiţii au avut schelet polistiren – divinilbenzenic şi o structură macroporoasă. S-a folosit atît o metodă staţionară (recipienţi cu agitare) cît şi metoda dinamică – trecere prin coloane. S-a realizat reducerea concentraţiei de Hg pînă la 0,00–0,08 mg/l mai ales cu cationiţii nr. 1 şi 2, care au avut proprietăţi cinetice bune şi au funcţionat în mod reversibil. A fost posibilă regenerarea lor repetată cu acid clorhidric concentrat. Metoda elaborată este mai eficientă în comparaţie cu metodele uzuale de precipitare-reducere, este simplă în operare şi aplicabilă la soluţii foarte diluate. De asemenea se evită adăugarea în ape a altor substanţe chimice pentru îndepărtarea mercurului.

BOGOCZEK, R., KOCIOLEK-BALAWEJDER, E. şi KOGUT, A., Przem. Chem., **68**, nr. 2, febr. 1989, p. 83.

T.A.

DIVERSE

Pericole de aprindere prin încărcarea electrostatică a aburului. Curgerea aburului prin conducte şi detenta lui la ieşirea din conducte sau recipiente pot conduce, în anumite condiţii, la formarea de picături de apă încărcate electric. Fenomenele de încărcare, apărute în funcţie de parametrii termodinamici şi aerodinamici, au importanţă pentru evaluarea pericolelor de aprindere. Cunoştinţele publicate în literatură cu privire la evaluarea unor asemenea periclitări la o serie de cazuri de detentă în industria chimică sînt insuficiente. Din acest motiv, autorii au efectuat o serie de cercetări în acest domeniu. S-a constatat că nivelul de încărcare posibil de atins este influenţat de conţinutul de apă lichidă şi de existenţa unor căderi de presiune. Eliberarea de abur încărcat poate conduce la mari diferenţe de potenţial şi, de aici, la descărcări electrice. În articol sînt prezentate condiţiile din industrie care pot conduce la încărcări şi cercetate premizele pentru generarea de descărcări şi pericolele de aprindere. Se dă atenţie descărcărilor rezultate la detenta aburului umed prin procese de echilibrare a sarcinii, aceste descărcări putînd fi în formă de scîntei sau mănunchiuri (descărcări corona).

FINKE, J. şi KLUDSZUWEIT, A., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. **6**, iun. 1989, p. 255.

E.B.

Transformarea deşeurilor de poliamide în sorbenţi. Deşeurile de la industria de tricotaje, fire şi resturi de policaproamidă sau de amestecuri de policaproamidă – mătase viscoză se pot prelucra prin tratare timp de 20 min, cu H_2SO_4 45% la circa 90°C, urmată de diluare, adăugare de uree, neutralizare, spălare şi uscare, în produse cu calităţi adsorbtive utile. Sorbenţii obţinuţi pot fi folosiţi cu bune rezultate la epurarea apelor industriale de fenoli şi polifenoli, la separarea de substanţe biologic active din extrasele de plante medicinale şi în calitate de constituenţi ai solurilor artificiale folosite în horticultură.

WOLSKI, T., Technique polonaise, nr. 1, 1989, p. 23.

I.A.

3-Metilnonan-2,4-diona – un compus cu miros intens format în cursul „reversiei de aromă" a uleiului de soia. La depozitarea uleiului de soia, mirosul acestuia se schimbă relativ rapid, fenomen cunoscut sub denumirea de reversie de aromă. Studiul acestei schimbări s-a efectuat pe ulei de soia depozitat timp de 72 zile la 21–23°C la lumină indirectă. Produsele volatile formate s-au distilat conform unei metodologii elaborate, la 6.10^{-5} mbar, la 34°C, şi au fost separate întîi prin cromatografie pe coloană, apoi prin cromatografie preparativă în fază gazoasă. Fracţiunile au fost analizate prin spectrometrie de masă şi ^1H–RMN. În vederea identificării fracţiunilor, au fost sintetizate şi caracterizate probe cu structură certă de 3-metilnonan-2,4-dionă (MD), 3,7-dimetiloctan-2,4-dionă, decan-2,5-dionă, decan-3,5-dionă, decan-4,5-dionă, 3-oxodecanal şi 5-oxodecanal. Se indică metodele de sinteză. Prin analiza mirosului fracţiunilor cromatografice individuale, paralel cu analizele descrise mai sus, s-au identificat nonan-2,4-diona (ND) şi MD ca substanţele responsabile pentru reversia aromei. ND apare predominant (circa 90%) sub formă enolică, pe cînd MD în amestec de echilibru în care predomină tautomerul ceto (65%). S-au determinat pragurile de miros ale celor doi compuşi: MD – 0,01 ng/l aer şi ND – 3,9 ng/l aer, de unde rezultă că primul contribuie cu mult mai intens la fenomenul de reversie de aromă, decît cel de-al doilea. Căile de formare ale celor doi compuşi în cursul stocării uleiului de soia nu sînt cunoscute deocamdată: este îndoielnic că reversia de aromă s-ar datora unui proces de autoxidare.

GUTH, H. şi GROSCH, W., Fat. Sci. Technol., **91**, nr. 6, iun. 1989, p. 225.

I.A.

Migrarea diclormetanului în ambalaje din policarbonat: efectul distribuţiei iniţiale de concentraţie. S-a studiat migrarea diclormetanului (DCM) prin straturi de policarbonat folosit ca ambalaj pentru produse alimentare. DCM a fost ales ca model de moleculă mică, mobilă, întrucît ambalajele din materiale plastice conţin astfel de molecule – plastifianţi, resturi de monomer sau solvenţi- şi difuziunea lor spre suprafaţa polimerului şi migrarea lor în conţinutul ambalajului poate constitui o sursă de pericol. În scopul arătat s-au determinat parametrii termodinamici şi de transport ai DCM prin policarbonat. S-a dovedit că interpretarea acestor parametri cu ajutorul unui model matematic bazat pe admiterea unei distribuţii relativ uniforme a concentraţiei migrantului poate duce la rezultate eronate dacă de pe suprafaţa polimerului migrantul a fost îndepărtat înainte de începerea experimentului. Acest lucru se poate întîmpla chiar în cazul unor probe de polimer proaspăt preparate întrucît migrantul se pierde rapid de pe suprafaţă la temperaturile înalte folosite la fabricarea ambalajelor. Dacă determinările se efectuează fără să se ţină seama de acest fenomen, prezicerile privind migrarea moleculelor mici menţionate din ambalaj în alimente într-o perioadă de timp mai lungă pot fi greşite.

STANLEY, TH. I. şi ALGER, M. M., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 6, iun. 1989, p. 865.

I.A.

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor şef), Antoniu Victoria (secretar principal de redacţie), Magdalena Georgescu (redactor rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15 68 99, int. 148; cont viramant 30.14.6.03.01, B.N. Română filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

Index alfabetic de autori pe anul 1989

A

Ababi, V. 6, p. 504; 8, p. 698
Abdelkrim, A. 6, p. 494
Abrudean, M. 5, p. 401
Aelenei, N. 3, p. 217
Airinei, A. 8, p. 725
Aldea, M. 2, p. 166
Amira, C. 6, p. 477
Anca, I. S. 3, p. 249
Anca, Z. 7, p. 628
Andres, L. 5, p. 446
Andrica, A. 11, p. 925
Angelescu, A. 9—10, p. 792
Anghel, S. D. 4, p. 344
Anghelache, I. 6, p. 477
Anton, M. 12, p. 1000
Arsene, M. 8, p. 694; 11, p. 904
Asandului, V. 12, p. 958
Avram, R. 4, p. 301
Axente, D. 5, p. 401

B

Badea, L. 4, p. 318; 6, p. 539
Baiulescu, G. E. 5, p. 432; 6, p. 528; 11, p. 925
Bay, E. 8, p. 694
Bâldea, A. 5, p. 401
Bâra, I. 2, p. 137
Bârsan, N. 3, p. 262
Băcanu, M. 9—10, p. 804
Bădica, D. 1, p. 61; 12 p. 983
Bădună, S. 7, p. 593
Băloiu, L. M. 9—10, p. 792
Bărbulescu, E. 1, p. 17; 2, p. 108
Bărbulescu, N. 2, p. 108
Belu, D. 8, p. 728
Beştiuc, I. 8, p. 721
Beu, L. 7, p. 573
Bilbă, D. 4, p. 350; 6, p. 504; 8, p. 698
Bilbă, N. 6, p. 504; 8, p. 698
Bildea, S. 12, p. 989
Bîrzescu, M. 9—10, p. 788
Blidişel, F. 9—10, p. 799
Bocăneci, C. 9—10, p. 808
Bodoga, P. 6, p. 521; 8, p. 717; 9—10, p. 796
Boeriu, C. 6, p. 541
Bogatu, C. 3, p. 262
Bold, A. 1, p. 32; 2, p. 137
Bomboş, D. 4, p. 297
Bora, G. 7, p. 573
Bornaz, C. 2. p. 108; 5, p. 396
Bota, T. 4, p. 297
Botar, A. 9—10, p. 775; 11, p. 870
Botoc, M. 7, p. 628
Bozeşanu, M. 12, p. 955
Bozga, G. 12, p. 989
Brânzoi, V. 6, p. 477
Breazu, D. 6, p. 490; 7, p. 573; 8. p. 689
Brezeanu, M. 5, p. 404; 6, p. 510
Bugarski, A. 5, p. 446
Bugiu, E. 5, p. 388
Burtică, G. 3, p. 262
Buruiană, T. 8, p. 721
Buzaş, A. 7, p. 628

C

Caraculacu, A. 8, p. 725
Căluşaru, A. 8, p. 673; 9—10, p. 812, 11, p. 857
Cepoiu, G. 12, p. 1008
Chifu, E. 7, p. 576
Chirtoc, I. 2, p. 153
Ciobanu, M. 5, p. 408
Ciocăzeanu, I. 5, p. 396; 6, p. 499; 9—10, p. 771
Cioroianu, D. 5, p. 392
Ciucanu, I. 7, p. 610
Ciucă, C. 5, p. 436
Ciugudeanu, M. 7, p. 628
Cîmpeanu, C. 9—10, p. 771
Cocheci, V. 2, p. 159; 3, p. 262; 5, p. 446; 6, p. 541
8, p. 732; 11, p. 916
Cociaşu, C. A. 1, p. 9; 2, p. 101
Constantinescu, B. 6, p. 536
Constantinescu, M. 6, p. 536
Constantinescu, O. 6, p. 536
Cordoş, E. 4, p. 344; 6, p. 525; 7, p. 614; 12, p. 1000
Corobea, M. 1, p. 9; 2, p. 101
Cornilescu, E. 5, p. 432
Costescu, R. 5, p. 432
Coşofreţ, V. V. 5, p. 436; 8, p. 728
Cotora, E. 7, p. 573
Conţescu, A. 5, p. 404; 6, p. 510
Crăciunescu, C. 6, p. 536
Crişan, D 9—10, p. 788
Crucean, A. 9—10, p. 808
Cruceanu, M. 1, p. 32; 2, p. 137; 3, p. 213
Csergö, D. 12, p. 949
Csunderlik, C. 6, p. 545
Cuiban, E. 4, p. 293
Cuiban, F. 4, p. 293
Cutcutache, A. 11, p. 882
Cutcutache, C. 11, p. 882
Cuza, O. 2, p. 108

D

Damian, L. 2, p. 153
Daminescu, C. 3, p. 202
Darvasi, E. 7, p. 614
David, E. 8, p. 694
David, V. 5, p. 428; 6, p. 528
Dăneţ, A. F. 6, p. 532
Dărăbanţu, M. 5, p. 381
Deleanu, T. 7, p. 581
Deşanu, A. 8, p. 702
Dimitriu, R. 4, p. 293
Dincă, N. 11, p. 925
Dobra, P. 6, p. 525; 7, p. 614
Dobrescu, D. 2, p. 156
Dobrovicescu, A. 4, p. 320; 6, p. 514
Donoiu, I. 2, p. 156
Dragoş, M. 8, p. 728
Drăgan, S. 12, p. 949
Drăgănoiu, M. 5, p. 441
Dulman, V. 9—10, p. 829
Dumitra, M. 2, p. 144; 4, p. 341
Dumitraşcu, S. 11, p. 897
Dumitrescu, P. 9—10, p. 804
Dumitrescu, V. 12, p. 1004
Dumitriu, E. 6, p. 494
Dumitru, V. 1, p. 61; 12, p. 983
Duschka, E. R. 8, p. 734

F

Farago, C. 2, p. 166
Farcaş, I. 4, p. 293
Fazekas, J. 7, p. 619
Feroiu, V. 1, p. 26; 11, p. 865
Fetti, Ş. 7, p. 573
Fey, L. 5, p. 381
Floarea, O. 1, p. 41; 3, p. 221
Floriţa, C. 8, p. 720
Floriţa, Ş. 8, p. 720
Fodor, A. 6, p. 525; 7, p. 614
Fodor, C. 5, p. 381

G

Gabor, M. 7, p. 628
Gartner, M. 3, p. 197
Gavrilă, E. 7, p. 576
Gavrilă, L. 6, p. 536
Gavrilescu, M. 5, p. 388; 7, p. 587; 11, p. 921
12, p. 958
Gânju, D. 11 p. 920
Geambaşu, A. 2, p. 112
Geană, D. 1, p. 26; 8, p. 682; 11, p. 865
Geantă, M. 3, p. 259
Georgescu, F. 11, p. 925
Georgescu, R. 6, p. 536
Georgescu, S. 9—10, p. 767
Ghergheaţă, E. 8, p. 694
Ghergheş, I. 7, p. 614
Gitye, V. 8, p. 732; 11, p. 916
Gocan, M. 7, p. 628
Gurguţă, A. 6, p. 523

H

Harles, A. 5, p. 436
Havrincea, I. 8, p. 720
Hogea, T. 11, p. 904
Hulea, V. 6, p. 494

I

Ijac, G. 12, p. 1008
Ioneci, I. 7, p. 593; 12, p. 1004
Ionescu, C. 12, p. 1016
Ionescu, M. 2, p. 156; 9—10, p. 792
Ionescu, M. S. 5, p. 432; 8. p. 728
Ionescu, N. I. 12, p. 955
Ionescu, R. 3, p. 256
Iora, N. 3, p. 213
Iosif, I. 12, p. 955
Ioviţă, V. N. 12, p. 966
Iqbal, M. Z. 5, p. 423

J

Jakab, A. 3, p. 228
Jalencu, G. 7, p. 587
Jinescu, G. 1, p. 47; 2. p. 130; 4, p. 310
Jinescu, V. V. 1, p. 67; 7, p. 622; 8, p. 677
Jugănaru, E. 4, p. 297

K

Kadi, H. 4, p. 351; 11, p. 923
Kékedy, L. 4, p. 333; 11, p. 910
Köwendi, A. 6, p. 490; 8, p. 689
Kuzman-Anton, R. 3, p. 259

L

Landauer, O. 1, p. 26
Lavric, V. 1, p. 47; 2, p. 130; 4, p. 310
Lazăr, M. 3, p. 249
Liebman, A. 5, p. 441
Luca, C. 1, p. 32; 7, p. 593
Lungu, E. 3, p. 262

M

Macoveanu, M. 7, p. 587; 11, p. 921
Macovei, F. 11, p. 904
Mager, S. 5, p. 581
Magyar, L. 11, p. 876
Majdik, C. 6, p. 490; 8, p. 689
Marcu, G. 9—10 p. 775; 11, p. 870
Martin, A. 2, p. 159
Masu, S. 3, p. 262
Mateescu, A. 8, p. 714
Mateescu, C. D. 8, p. 714
Matei, S. 6, p. 490; 8, p. 689
Maxim, C. 2, p. 120
Mazăre, T. 9—10, p. 799
Mănăilă, R. 12, p. 966
Mărcuţă, P. 6, p. 528
Măruţoiu, C. 2, p. 140; 3, p. 253; 6, p. 521; 8, p. 717; 9—10, p. 796
Măţieş, M. 8, p. 720
Măţieş, R. 8, p. 720
Meghea, A. 5, p. 441
Meltzer, V. 9—10, p. 771
Mihai, M. 1, p. 41; 3, p. 221
Mincu, V. 6, p. 510
Miu, I. 5, p. 388
Mocioacă, G. 5, p. 392
Moga-Gheorghe, S. 2, p. 108; 5, p. 396; 6, p. 499
Moisil, G. C. 3, p. 197
Momîrlan, M. 5, p. 399
Moraru, A. 6, p. 525
Motronea, M. 3, p. 256
Mracec, M. 8, p. 720; 9—10, p. 788
Mucea, V. 3, p. 217
Muncaciu, V. 12, p. 1008
Mureşan, T. 6, p. 525; 7, p. 614
Musca, G. 3, p. 202; 9—10, p. 767; 12. p. 955
Mustaţă, F. 12, p. 1015

N

Nacu, A. 4, p. 350; 9—10, p. 829
Naum, N. 6, p. 504; 8, p. 698
Negru, O. G. 3, p. 244; 5, p. 415
Nicola, A. 7, p. 573
Nicolae, I. M. 1, p. 5
Nicolau, M. 5, p. 441
Niculescu—Mizil, E. 1, p. 36
Niculescu, S. 8, p. 694; 11, p. 904
Nistor, L. 12, p. 966

O

Onofrei, T. 9—10, p. 829
Onu, P. 11, p. 920
Oprea, S. 5, p. 408; 6, p. 494

P

Panait, V. 5, p. 451
Panaite, A. 3, p. 209
Pascal, A. 7, p. 587; 11, p. 921
Pavel, A. 3, p. 266
Patriciu, M. 2, p. 120
Patron, L. 5, p. 404; 6, p. 510
Pârlea, M. 3, p. 259
Părăuşanu, V. 4, p. 305
Pătraşcu, S. 6, p. 536
Pătroescu, C. 7, p. 605
Pătroescu, I. 7, p. 605
Pătruţ, A. 9—10, p. 775; 11, p. 876
Peculea, M. 8, p. 706
Pencu, G. 5, p. 432
Petrescu, S. 3, p. 221; 3, p. 237
Pică, E. M, 11, p. 910; 12, p. 997
Pioară, F. 7, p. 605
Pintilie, A. 7, p. 587; 11, p. 921
Ploştinaru, D. 6, p. 536
Pop, A. 6, p. 525
Pop, G. 5, p. 399; 9—10, p. 767; 12, p. 955
Popa, A. 1, p. 32; 2, p. 137; 4, p. 297
Popa, G. D. 6, p. 477; 12, p. 1016
Popa, Z. 3, p. 202
Popescu, A. 4, p. 344
Popescu, C. I. 12, p. 1000
Popescu, M. 1, p. 17;
Popescu, M. 1, p. 17, 2, p. 147
Popovici, E. 1, p. 32, 2, p. 115; 2, p. 137
Popoiu, S. 9—10, p. 799
Prăvariu, V. 7, p. 632
Prodan, N. 12, p. 1000
Proşteanu, N. 8, p. 720
Puşkaş, F. 12, p. 1000

Q

Qiu Xing — Chu, 7, p. 601

R

Racz, F. 4, p. 344;
Radcenco, V. 4, p. 320; 6, p. 514; 9—10, p. 817; 11, p. 888
Radovan, C. 5, p. 446
Radovici, C. 8, p. 702
Rădneanţu, E. 8, p. 702
Rădoi, I. 3, p. 202
Răuţiu, R. 3, p. 259
Răzuş, A. C. 1, p. 20
Rehan, I. 5, p. 423
Roman, C. 12, p. 1000
Roman, R. 5, p. 388; 7, p. 587; 11, p. 921; 12, p. 958
Rusu, D. 12, p. 977
Russu, A. 5, p. 408

S

Safta, M. 6, p. 545
Saramet, M. 10, p. 12, p. 1016
Sasca, V. 9—10, p. 788
Sauciuc, A. 7, p. 587; 11, p. 921; 12, p. 958
Sârbu, C. 2, p. 140; 3, p. 253; 9—10, p. 796
Sârbu, S. 9—10, p. 808
Sălăjan, M. 7, p. 576
Săvescu, V. 5, p. 392
Schmidt, L. 8, p. 734
Sebe, I. 2, p. 112; 3, p. 209; 5, p. 451
Segal, E. 6, p. 510
Siminiceanu, I. 2, p. 125
Simoiu, L. 5, p. 392
Simu, C. 9—10, p. 804
Singureanu, L. 8, p. 694
Stăncioiu, I. 7, p. 593
Stănescu, L. 8, p. 702
Stihii, A. 11, p. 904
Stoica, G. 12, p. 943
Stoica, L. 11, p. 876; 12, p. 970
Stoica, M. 11, p. 876
Straja, S. 8, p. 694
Strătulă, C. 1, p. 55
Székély, G. 5, p. 420

Ş

Şerban, S. 12, p. 966
Şerbănescu, L. 8, p. 714
Şomoghi, V. 4, p. 326
Ştefănescu, M. 9—10, p. 788

T

Tase, S. 3, p. 209
Tănase, I. 7, p. 593; 12, p. 1004
Tănăsescu, R. 8, p. 682
Tătaru, E. 4, p. 344
Teodorescu, V. 12, p. 966
Todea, I. N. 9—10, p. 781
Toma, I, 8, p. 714
Tomi, B. 9—10, p. 799
Todorov, D. 7, p. 610
Trandafirescu, M. 1, p. 20
Trifan, M. 4, p. 301
Tudor, L. 8, p. 702
Tudose, R. Z. 3, p. 237; 4, p. 351; 9—10, p. 781
11, p. 923; 12, p. 1015
Tufoi, V. 4, p. 338

Ţ

Ţăranu, V. 6, p. 486
Ţurcanu, L. 2, p. 156; 5, p. 436

U

Uricaru, N. 2, p. 156
Ursu, C. 4, p. 293

V

Vancu, A. 3, p. 256
Vaszi, L. 7, p. 593
Vaszilcsin, N. 3, p. 202
Vasile, A. 2, p. 137; 3, p. 213
Vasilescu, M. 4, p. 338
Vasilescu, P. 1, p. 61; 12, p. 983
Vasilescu, P. 2, p. 120
Vasilioni, V. 5, p. 381
Vălulescu, G. 6, p. 536
Velter-Ştefănescu, M. 12, p. 966
Vilics, T. 8, p. 720
Vişan, V. 8, p. 728
Vîlcu, R. 9—10, p. 771
Vlad, F. 2, p. 159
Vlădescu, L. 2, p. 144; 4, p. 341
Voiculescu, N. 12, p. 962
Voin, I. 2, p. 120
Vornicu, I. 7, p. 587

W

Wohl, A. 4, p. 305; 5, p. 399;
Woinarosky, A. 9—10, p. 824; 11, p. 897

X

Xue — Guang, 7, p. 601

Z

Zăvoianu, D. 2, p. 108; 5, p. 396; 6, p. 499
Zhu Ying-Quan, 7, p. 601
Zugrăvescu, T. 7, p. 619

Index alfabetic de subiecte pe anul 1989

A

Absorbţie cu reacţie chimică, modelarea matematică a procesului, *1*, 61
Absorbţie, simularea dinamică a procesului, *9—10*, 824
Acetaldehidă, analiza apelor reziduale de la fabricarea sa, *2*, 147
Acetaldehida ca intermediar pt. etanol. Brevet R.S.R. 6, 380
Acetilena, obţinere din cărbuni, *1*, 9; *2*, 101
Acetonină, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *11*, 904
Acetonoximă, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *5*, 398
Acid adipic, controlul esterificării prin spectrofotometrie în IR, *9—10*, 792
Acid difenilamino-4-sulfonic, coloranţi azoici acizi pe bază de ~ *3*, 209
Acid 2-etilhexanoic, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *6*, 493
Acid formic, obţinerea oxidului de carbon din ~ , *6*, 528
Acid fosforic, valorificarea fosfogipsului (produs secundar de la fabricarea sa), *3*, 217
Acid glicolic, prepararea esterului său butilic. Brevet R.S.R., *5*, 398
Acid 7-iodo-8-hidroxichinolin-5 sulfonic (FERON) ca reactiv analitic, *4*, 341
Acid lactic, determinare cu ajutorul biosenzorilor, *11*, 904
Acid 1-mercaptopropionic, *p*-fenetidina sa ca reactiv de determinări spectrofotometrice, *4*, 350
Acid metacrilic, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *5*, 391
Acid monocloracetic, esterificare cu alcool alifatic. Brevet R.S.R., *4*, 319
Acid oxalic ca intermediar pentru obţinerea oxalatului de cupru. Brevet R.S.R., *5*, 398
Acid percloric ca adaos la formarea plăcilor în acumulatoare cu plumb, *8*, 714
Acid piruvic, determinare cu ajutorul biosenzorilor, *11*, 904
Acid sebacic, preparare. Brevete R.S.R., *9—10*, 780; *11*, 887
Acid tricloracetic, preparare, *9—10*, 795
Acizi carboxilici identificaţi în lignitul de Rovinari, *2*, 153
Acizi, extractanţi ~ folosiţi în hidrometalurgie, *1*, 20
Acizi humici, absorbţie cu tufuri vulcanice, *3*, 262
4,4'-Acildiizocianat de dibenzil, sinteză şi proprietăţi, *6*, 486
Acrilic, copolimer ~ ,obţinerea unui ancolant pe baza sa, *11*, 896
Acrilic, liant ~ pentru textile netesute. Brevet R.S.R., *9—10*, 798
Acrilice, compoziţii pe bază de răşini ~ pt. serigrafie, *8*, 672
Acrilovinilic, adeziv ~ ,preparare, *11*, 896
Activare cu neutroni termici şi cu protoni accelerati ca metodă de lucru în analiza elementară, *6*, 536
Acţionări electrice pt. procese continui, *12*, 1008
Acumulatoare acide cu plumb, formarea plăcilor în prezenţa ionilor ClO_4^- *8*, 714
Adeziv acrilovinilic, preparare. Brevet R.S.R., *11*, 896
Adeziv, peliculă de ~, măsurarea rezistenţei la forfecare, *9—10*, 808
Aditiv antioxidant pt. uleiuri tehnice. Brevet R.S.R., *9—10*, 830
Adsorbant, tuful vulcanic ca ~ pt. epurarea apei, *3*, 262
Adsorbantă, capacitate ~ a mordenitului sintetic, *6*, 504; *8*, 698
Adsorbit, gaz ~ / metal, investigaţii elipsometrice asupra acestui sistem, *3*, 197
Adsorbţie, eliminarea prin ~ a impurificării organice din ape saline, *5*, 441
Aer, determinarea oxidului de carbon în ~ *6*, 528; *12*, 1000
Aer, instalaţie criogenă pentru lichefierea sa, *4*, 320; *6*, 514
Agenţi superficiali activi vezi: Colectori de flotaţie, Detergenţi
Albastri Trypan ca reactiv în spectrofotometrie, *7*, 605
Albitori optici, preparare. Brevet R.S.R., *6*, 380
Alcaloizi, separare pe site moleculare, *2*, 137
Alchilfenolic, aditiv ~ antioxidant pt. uleiuri tehnice. Brevet R.S.R., *9—10*, 830
Alchilidenbisfenoli, sinteza unor derivaţi ai acestora, *2*, 108
Alcool *i*-propilic, condensarea vaporilor de ~ în ţevi orizontale, *4*, 326
Alcooli alifatici inferiori, esterificarea acidului monocloracetic cu ~ Brevet R.S.R., *4*, 319
Alcooli C_8 obţinuţi prin hidroformilarea olefinelor, *8*, 720
Alcoolici, extractanţi ~ folosiţi în hidrometalurgie, *1*, 20
Alcoolii metilic, etilic etc., Vezi: Metanol, Etanol etc.
Aldehidă metacrilică, procedee de preparare. Brevete R.S.R., *5*, 450; *6*, 493; *11*, 887
Aliaj CuAl, prepararea catalizatorilor Cu-Raney din ~, *4*, 297
Aliaje de aluminiu în construcţii de maşini, flux de protecţie pentru ~, Brevet R.S.R., *4*, 319
Alimentară, industrie ~, compoziţie pt. înălbirea ciupercilor. Brevet R.S.R., *8*, 672
Alumină R pentru cromatografie pe strat subţire, *9—10*, 796
Alumină, catalizator pe bază de ~, pt. desulfurarea gazelor reziduale. Brevet R.S.R., *4*, 304

Alumină, investigaţii asupra transformărilor hidrotermale, *5*, 408
Aluminiu în aliaj cu cupru, prepararea catalizatorilor Cu-Raney din acest aliaj, *4*, 297
Aluminiu, flux de protecţie pt. aliaje de ~ Brevet R.S.R., *4*, 319
Aluminosilicaţi în formă de gel, obţinerea zeoliţilor din aceştia, *11*, 920
Amestecuri, vezi: Sisteme.
Amine şi aminoacizi, determinări cu ajutorul biosenzorilor, *11*, 904
Amine aromatice, eliminare din ape reziduale, *6*, 541
Aminici, extractanţi ~ folosiţi în hidrometalurgie, *1*, 20
Amino-azoici acizi, coloranţi ~, sinteze, *3*, 209
Amoniac, obţinere fotocatalitică din azot şi apă, *9—10*, 767
Amoniac, purificarea gazului brut folosit în sinteza sa, *1*, 61
Amoniac, reducerea consumului de gaz metan pt. sinteza sa, *2*, 125
Amoniac, sinteză, valorificarea purjelor gazoase, *8*, 706
Analgezice: propifenazona, analiza intermediarilor de sinteză, *5*, 423
Analitică, chimie ~, aplicarea teoriei informaţiei în acest domeniu, *5*, 428
Analiza prin activare, aplicată pt. determinarea urmelor de elemente în policarbonat, *6*, 536
Analiza automată în flux, sisteme de dozare şi fotometrare, *6*, 525
Ancolant pe bază de copolimer acrilic, *11*, 896
Anhidridă ftalică prin oxidarea *o*-xilenului, catalizatorii folosiţi, *12*, 966
Antibiotice, biosinteza industrială a penicilinei, *5*, 388
Antibiotice, intermediari pt. sinteza cloramfenicolului, *5*, 381
Antibiotice, reologia lichidelor de biosinteză, *12*, 958
Anticolinergice, prepararea propantelinei (propanthelin-bromid). Brevet R.S.R., *6*, 380
Anticorosivă, protecţie ~, vezi: Coroziune
Antihelmintice: 5-nitro-5'-feniltiometoxiacetanelida, ca intermedia de sinteză, determinări spectrofotometrice, *7*, 573
Antiinflamator: tomatina, determinări spectrofotometrice, *2*, 156
Antimicrobiene, determinarea ornidazolului, *8*, 728
Antipiretice: propifenazona, analiza intermediarilor de sinteză a acesteia, *5*, 432
Antispumanţi pt. biosinteza industrială a penicilinei, *5*, 388
Antracen, oxidare în fază lichidă, *4*, 301
Antrachinona, procedee de purificare. Brevete R.S.R., *9—10*, 780; *11*, 887
Apă, biofotoliza în celule fotoelectrochimice, *4*, 338
Apă, condensarea vaporilor de ~ în ţevi orizontale, *4*, 326
Apă, descompunerea în prezenţă de zeolit activat, *5*, 399
Apă — morfolină, sistem izobar, date de echilibru, *5*, 392
Apă oxigenată ca agent oxidant în epurarea apelor reziduale, *6*, 541
Apă oxigenată, ca stimulator al sintezei catalazei, *8*, 694
Apă potabilă, epurarea cu tuf vulcanic, *3*, 262
Ape fenolice, contactoare pt. ozonizarea lor, *2*, 159
Ape minerale, determinarea argintului în ~ prin spectrometrie de absorbţie atomică, *7*, 619
Ape reziduale, agenţi poluanţi ai acestora, *2*, 166
Ape reziduale de la fabricarea acetaldehidei, determinarea mercurului 2, 147
Ape reziduale industriale, biodegradibilitatea agenţilor poluanţi, *2*, 166
Ape reziduale de la instalaţii de izocianaţi, posibilităţi de valorificare *5*,441
Ape reziduale cu produse etoxilate, electroflotocoagularea lor, *5*, 446
Ape reziduale saline, eliminarea impurificatorilor organici *5*, 441
Ape reziduale urbane, epurarea lor biologică, *11*, 916
Ape termale, recuperarea elementelor utile din acestea, *3*, 259
Argint, determinare prin spectrometria de absorbţie atomică, *7*,619
Argint, electrod de ~ folosit la reducerea oxigenului, *11*, 910
Argon, calculul curbei sale de inversiune, *11*, 865
Argon, recuperare din purjele de la sinteza amoniacului, *8*,706
Arilcarbonaţi derivaţi ai alchilidenbisfenolilor, *2*, 108
o-Arilcetoxime, sinteze şi investigaţii, *6*, 490; *8*, 689
Aromatice, hidrocarburi ~, extracţia din benzine, *4*, 293
Aur, determinare spectrofotometrică în nisipuri aluvionare, *7*, 605
Automatizarea analizelor spectrofotometrice în flux, *6*, 525
Automatizarea înaltă în industria chimică şi petrochimică, *1*, 36
Automatizarea uscării detergenţilor, *5*, 420
Azobisciclohexancarbonitril, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *5*, 422
Azot, instalaţie criogenică de lichefiere pt ~, *4*, 320; *6*, 514

B

Bacteriostatice: O-arilcetoximele ca intermediar pt. prepararea lor, *6*, 490
Benzen, ca adaos în conversia catalitică a metanolului, *12*, 955
Benzen, condensarea vaporilor de ~ în ţevi orizontale, *4*, 326
Benzilamină, procedee de preparare. Brevet R.S.R., *5*, 456
Benzilidenmalonodinitrili, căldura de combustie şi de formare, *5*, 396
Benzine, extracţia hidrocarburilor aromatice din ~, *4*, 293
1,4-Benzodiazepine, separare cromatografică, *3*, 253
Benzofuranici, derivaţi ~ cu acţiune bacteriostatică, erbicidă şi fungicidă, *6*, 490; *8*, 689
Bilanţul energetic al instalaţiei criogenice de lichefiere a aerului, *4*, 320
Bilanţul de materiale în sistem flexibil, *4*, 318
Biodegrabilitatea agenţilor poluanţi din ape reziduale, *2*, 166
Biodimerizare, mecanismele proceselor şi structura produselor, *3*, 268; *4*, 353; *5*, 461; *6*, 557; *7*, 650
Biofotoliza apei, sistem de ~, *4*, 338
Biogaz, procedee de purificare, *8*, 732
Bioinformatica (informatica biosistemelor), *8*, 745; *9—10*, 840; *11*, 930
Biologică, epurare ~ a apelor reziduale industriale, *6*, 541
Biologică, epurare ~ a apelor de scurgere urbane, *11*, 916
Biopolimeri, structuri şi sinteze, *1*, 82; *2*, 171
Bioreactor cu ejector şi jet scufundat, *7*, 587
Bioreactor cu recircularea pneumatică a fazei lichide, *1*, 47; *2*, 130; *4*, 310
Bioreactor cu sistem de agitare mecanică, *11*, 921
Biosinteza antibioticelor, *5*, 388; *12*, 958
Biosinteza catalazei stimulată cu apă oxigenată, *8*, 694
Biosenzorii în chimia analitică, *4*, 333; *11*, 904
Biscarbamaţi derivaţi de la alchilidenbisfenoli, sinteze, *2*, 108
Bisfenol A, determinarea urmelor de elemente în ~ folosind analiza prin activare, *6*, 536
Boehmit, catalizator pe bază de ~, *7*, 408
Bor, recuperare din ape termale, *3*, 295
Brom, determinarea urmelor de ~ aplicînd analiza prin activare, *6*, 536
Bromura esterului β-metildiizopropil-aminoetilic al acidului xanten-9-carboxilic, purificare. Brevet R.S.R., *6*, 498
Butadienă, preparare simultan cu aldehida metacrilică. Brevet R.S.R., *7*, 450
Butanol, determinări de toxicitate, *7*, 628
Butilic, ester ~ al acidului glicolic, preparare. Brevet R.S.R., *3*, 398

C

Cadmiu, schimbul ionic pe site moleculare, *1*, 32
Calculatoarele în chimia analitică, *4*, 333
Calculatoarele în tehnologia chimică, vezi: Automatizare; Modelare; Programe.
Calculatorul utilizat în sinteza sistemelor coloanelor de distilare, *12*, 977
Calorimetria dinamică diferenţială în studiul sulfamidelor, *9—10*, 771
Calorimetria sistemului KCl-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, *3*, 217
-Caprolactama, obţinerea clorhidratului acidului 6-amino-hexanoic din ~, *11*, 931
Caprolactamă, valorificarea produsêlor secundare de la fabricarea sa (sulfat de amoniu), *3*, 217
Carbamaţi derivaţi de la alchilidenbisfenoli, *2*, 108
Carbid ca intermediar pentru obţinerea acetilenei, fabricarea sa, *1*, 9; *2*, 101
Carotinoide recuperate din reziduurile industriei alimentare. Brevet R.S.R., *9—10*, 823
Catalaza, biosinteza sa, *8*, 694
Catalitice, straturi ~ investigaţii asupra transferului termic în acestea, *3*, 244; *5*, 415
Catalizator pe bază de alumină pentru desulfurarea gazelor reziduale. Brevet R.S.R., *4*, 304
Catalizator pe bază de alumină în industria petrochimică şi de rafinare a ţiţeiului, *5*, 408
Catalizator de hidrogenare Cu-Raney, corelări structură — activitate, *4*, 297
Catalizator pe bază de ferit de cupru, preparare, *5*, 404; *6*, 510
Catalizator pe bază de mordenit sintetic, sinteză şi investigaţii, *6*, 504; *8*, 698
Catalizatori folosiţi pentru obţinerea fotocatalitică a hidrogenului, *9—10*, 767
Catalizatori folosiţi la sinteza halogensilanilor, *12*, 962
Catalizatori de reacţii fotochimice: cloroplastele in vitro, *4*, 338
Catalizatori tip Pt-Re, recuperarea reniului rezidual din soluţii, *9—10*, 799
Catalizatori TiO_2-V_2O_5, oxidarea *o*-xilenului sub acţiunea lor, *12* 966,
Catalizatori zeolitici pt. descompunerea apei, *5*, 399
Căldura de combustie şi de formare a unor nitrili α, β-nesaturaţi, *5*, 396
Căldura de combustie a nitroderivaţilor cu nuclee aromatice, *6*, 499
Cărbune AD 3 folosit la adsorbţia impurităţilor din ape saline, *5*, 441
Cărbuni (lignit de Rovinari) identificarea acizilor carboxilici în ~, *2*, 153
Cărbunii ca materie primă pentru obţinerea acetilenei, *1*, 9; *2*, 101
Celule fotoelectrochimice pt. conversia energiei solare, *4*, 338
Celulozice, compoziţii ~ pt. decofrarea betonului. Brevet R.S.R., *8*, 724
Cerneală pt. marcarea pieselor metalice, *6*, 538
Cetonici, extractanţi ~, folosirea lor în hidrometalurgie, *1*, 20
Cetoximele în procese de O-arilare, *6*, 490; *8*, 689
Chelatizanţi, extractanţi ~, folosirea în hidrometalurgie, *1*, 20
Chemometria — tehnică matematică de extragere a informaţiilor din date experimentale, *4*, 333
Chimia analitică, tendinţe moderne în ~ *4*, 333
Chimie analitică, vezi şi: Analize
Chinolinici, extractanţi ~ folosiţi în hidrometalurgie, *1*, 20
Cianură de benzil, preparare. Brevet R.S.R., *8*, 672
Cibernetica în industria chimică şi petrochimică, *1*, 36
Cibernetica proiectării tehnologice, *6*, 539
Ciclobutanici, biodimeri ~, mecanismul de formare, *4*, 353
Ciclohexilamina, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *5*, 398
Ciclotron, activarea cu protoni acceleraţi a probelor de analiză în ~, *6*, 356
Cinetica schimbului ionic pe site moleculare, *1*, 32
Cinetica sedimentării clorurii de potasiu în soluţie de sulfat de amoniu, *3*, 237
L-Cisteină, dimerizarea oxidativă la L-Cistină, *4*, 353
5-Clor-4-fenil-1,3-dioxani, sinteze şi investigaţii, *5*, 381
Clor, determinarea urmelor de ~ aplicînd analiză prin activare, *6*, 536
Clor, ioni ~, determinare în materiale nucleare, *12*, 1004
Cloranfenicol, intermediari pentru sinteza sa, *5*, 381
Clorhidrat de acid 6-aminohexanoic, obţinere. Brevete R.S.R., *6*, 538; Clorhidrat de tiamină, preparare. Brevet R.S.R., *6*, 509
Clorhidrină, obţinerea glicerinei din ~ . Brevet R.S.R., *11*, 887
Clorofila în cloroplaste — catalizator în reacţii fotochimice, *4*, 338
Clorosodice, produse ~, valorificarea în producţia lor a apelor reziduale de la producţia de izocianaţi, *5*, 441
Clorura de potasiu în sisteme cu sulfat de amoniu şi apă, *3*, 217; *3*, 237
Clorură de tionil, determinare prin cromatografie de gaze, *11*, 929
Clorură de tionil, preparare. Brevet R.S.R., *9—10*, 798
Clorură de tionil, purificare. Brevet R.S.R., *6*, 535
Colector pt. recuperarea cuprului din soluţii diluate, *11*, 876; *12*, 970
Coloană de absorbţie în instalaţii de sinteză a amoniacului, *1*, 61
Coloană de barbotare în instalaţii de ozonizare a fenolului, *2*, 159
Coloane de distilare, sisteme de ~, sintetizate pe baza căutării euristice, *2*, H
Coloane de fluidizare cu contact diferenţial, *9—10*, 781
Coloane de fracţionare, calcule, *1*, 55
Coloane de absorbţie, premisele îmbunătăţirii exploatării, *9—10*, 824
Colorimetrice, reacţii ~ ale nitroderivaţilor dibenzilului cu diamine alifatice, *8*, 725
Colorant Albastru Trypan în determinări spectrofotometrice, *7*, 605
Colorant azoic clorfosfonazo-mA (CPA-mA) ca reactiv în spectrofotometrie, *7*, 601
Coloranţi azoici acizi derivaţi ai acidului difenilamino-4-sulfonic, *3*, 209
Coloranţi azoici cu grupe sulfonamidice, *2*, 112
Coloranţi de dispersie. Brevet R.S.R., *6*, 386
Coloranţi obţinuţi pe bază de 4,4'-diaminobenzanilidă, ca intermediar. Brevet R.S.R., *8*, 719
Combustibili diesel cu conţinut de metanol, *6*, 477
Complex heteronuclear de Cr (III)-Cu(II), obţinerea cromitului de cupru din ~, *9—10*, 788
Complex în sistemul vanadiu — cupru — amină macrociclică. Brevet R.S.R. *9—10*, 823
Complexare, gent de ~, vezi: R eactivi

Compozitul Polstif cu matriță poliesterică armată cu fibre de sticlă, *8*, 734
Condensarea în interiorul țevii orizontale, *4*, 326
Conductometria în studiul apelor termale, *3*, 259
Contactor cu barbotare pt. ozonizarea fenolului, *2*, 159
Consumul de gaz metan la fabricarea amoniacului, *2*, 125
Consumuri de materiale și energie la obținerea acetilenei din cărbuni, *1*, 9; *2*, 101
Corosiv, efect ~ al combustibililor motorină — metanol, *6*, 477
Coroziune, cromatul din litiu ca inhibitor de ~ . Brevet R.S.R., *8*, 672
Coroziunea elementelor tubulare din cuptoare de rafinărie, *3*, 266
Coroziunea metalelor, concentrat emulsionabil pt. combaterea sa. Brevet R.S.R., *9—10*, 828
Coroziunea oțelului, ulei de protecție împotriva acesteia. Brevet R.S.R., *6*, 524
Cracare, catalizatori de ~ pe bază de alumină, *5*, 408
Cracarea gazului metan, reactor pt. ~, *12*, 983.
Criogenic, proces ~ pt. recuperarea hidrogenului din purjele instalațiilor de amoniac, *8*, 706
Criogenice, instalații ~ pt. lichefierea aerului și azotului, *4*, 320; *6*, 514
Cristalite metalice ca germeni de cristalizare a zeoliților, *11*, 920
Cromat de litiu (inhibitor de coroziune), preparare. Brevet R.S.R., *8*, 672
Cromatografia de gaze, determinarea clorurii de tionil prin ~, *11*, 925
Cromatografia de gaze, determinarea hidrogenului în hidrura de titan prin ~, *9—10*, 804
Cromatografia de gaze, determinarea oxidului de carbon din aer prin ~, 6, 520
Cromatografia de gaze, identificarea unor acizi carboxilici în cărbune prin ~, 2 153
Cromatografia de gaze în investigații asupra distilării alcoolilor C_3, *8*, 720
Cromatografia pe strat subțire, alumina R folosită la aplicarea metodei, *9—10*, 796
Cromatografia pe strat subțire aplicată la separarea unor alcaloizi, *2*, 137
Cromatografia pe strat subțire, calculul cantității de informație, *2*, 140
Cromatografia pe strat subțire a coloranților azoici, *3*, 209
Cromatografia pe strat subțire pe bază de entropie informațională diferențială, *3*, 253
Cromatografia pe strat subțire a pigmenților derivați ai naftolului AS-RS, *5*, 451
Cormatografia pe strat subțire a oxalinei, *5*, 436
Cromatografia pe strat subțire în studiul intermediarilor de sinteză a propifenazonei, *5*, 432
Cromatografia pe strat subțire, topiturile organice ca developanți, *8*, 717
Cromatografia în strat pe suport de silicagel a coloranților azoici, *2*, 112
Cromatografice, plăci ~ folosite la separarea fenolilor, *6*, 521
Cromit de cupru prin descompunerea termică a complexului heteronuclear, Cr(III) — Cu(II), *9—10*, 788
Cronopotențiometrice, investigații ~ asupra electroreducerii oxigenului *11*, 910
Cupru în catalizatori de hidrogenare Cu-Raney, *4*, 297
Cupru, ferit de ~, sinteză și proprietăți, *5*, 404; *6*, 510
Cupru, oxalat de ~, preparare. Brevet R.S.R., *5*, 398
Cupru, recuperare din soluții diluate, *11*, 876; *12*, 970
Cupru, separare prin procedee hidrometalurgice, *1*, 20
Cupru, schimbul ionic al acestuia pe site moleculare, *1*, 32
Cuptoare de rafinărie, combaterea coroziunii elementelor tubulare, *3*, 266
Cuptor pentru fabricarea carbidului, *1*, 9; *2*, 101
Curbă de inversiune, ecuație cubică generală de stare pentru ~, *11*, 865

D

Densitometria în studiile analitice asupra esculinei, *5*, 436
Densitometria în studiul intermediarilor de sinteză a propifenazonei, *5*, 432
Densitometria în studiul ornidazolului, *8*, 728
Densitometrice, investigații ~ asupra sistemului clorură de potasiu — sulfat de amoniu — apă
Derivatografia în studiul apelor termale, *3*, 259
Derivatografice, investigații ~ asupra mordenitului sintetic, *8*, 698
Detergenți, automatizarea uscării, *5*, 420
Diacetonoalcool, hidrogenare la hexilenglicol, *4*, 297
Dialchilcarbonați, preparare. Brevet R.S.R., *6*, 527
4,4'-Diamidodibenzilul ca intermediar în sinteza unor diizocianați, *6*, 486
Diamine alifatice, complexarea nitroderivaților dibenzilului cu ~, *8*, 725
4,4'-Diaminobenzanilida, preparare. Brevet R.S.R., *8*, 719
1,1'-Diarilalcani aromatici utilizați ca fluide termice și dielectrice. Brevet R.S.R., *11*, 915
Dibenzilul, ca unitate de bază în produse difuncționale reactive, *6*, 486
Dielectrice, fluide ~ : diarilalcani asimetrici. Brevet R.S.R., *11*, 915
Difenilcarbamat, determinarea urmelor de elemente în ~ folosind analiza prin activare, *6*, 536
Diflubenzuron (intermediar pentru insecticide), preparare. Brevet R.S.R., *5*, 380
Difractografice, investigații ~ asupra unor îngrășăminte complexe, *8*, 702
Difractometrică, analiză ~ în studiul formării cromitului de cupru din complexul Cr(III) — Cu (II), *9—10*, 788
Difractometrice, investigații ~ asupra cristalizării zeoliților, *11*, 924
Difractometrice, investigații ~ asupra morderitului sintetic, *6*, 504
Diizocianați aromatici noi, sinteză și proprietăți, *6*, 486
Dimetiltereftalat, coloane de distilare pt. ~, *1*, 55
p,p'-Dinitrodiazoaminobenzen în determinarea fotometrică a Hg(II) în urme, *2*, 147
Dioxid de carbon, curba de inversie pt. ~, *11*, 867
Dioxid de carbon în procesul de obținere a hidrogenului sub forme chimic legate din apă, *9—10*, 767
Dioxid de carbon, reducere electrolitică la oxid de carbon, *6*, 528
Dioxid de clor ca oxidant în epurarea apelor reziduale, *6*, 541
Dioxigen heteropolianionic, transportor de ~, *9—10*, 775; *11*, 861
Distilarea alcoolilor C_3, obținuți prin hidroformilare, *8*, 720

E

Echilibre în sisteme bi- și multicomponente, vezi: Sisteme
Echilibrul lichid — vapori în sistemul etanol — *n*-hexan, *1*, 26
Electrochimic, sistem ~ în acumulatoare $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ cu adaos de ioni ClO_4^-, *8*, 714
Electrochimică, reducere ~ a dioxidului de carbon la oxid, *6*, 528
Electrochimice, teste de coroziune ~ asupra pieselor auto în contact cu combustibilul motorină — metanol, *6*, 477
Electrohidrodimerizarea formaldehidei la etilenglicol, *3*, 202
Electroflotocoagularea apelor reziduale cu conținut de produs etoxilate, *7*, 446
Electrolitică, obținere ~ a zincului, *9—10*, 829
Electrolitice, acoperiri ~, investigații elipsometrice, *3*, 197
Electroliză, obținerea fluorului prin ~, *5*, 401
Electrooptica în chimie analitică, *4*, 333
Electroreducerea oxigenului dizolvat, *11*, 902
Elipsometria sistemelor stratificate, *3*, 197
Energie critică, aplicații la analiza solicitărilor izoterme variabile, *7*, 622
Energie critică, aplicații la analiza solicitărilor neizoterme variabile, *8*, 677
Energie critică, expresia matematică a principiului, *1*, 67
Energie neconvențională, biogazul ca sursă de ~, *8*, 732
Energie neconvențională, obținerea hidrogenului ca material regenerabil prin ~, *5*, 399
Energetice, consumuri ~ la utilizarea combustibililor motorină-metanol, *6*, 477
Entropia informațională diferențială în cromatografia pe strat subțire, *3*, 253
Enzimă intracelulară — catalaza, biosinteza sa, *8*, 694
Enzimatică, oxidare ~ ca procedeu de epurare a apelor reziduale, *6*, 541
Enzimatici, senzori ~ în chimia analitică, *11*, 872
Epiclorhidrina — intermediar pentru polielectroliți cationici, *12*, 949,
Epiclorhidrina, obținerea glicerinei din ~, *11*, 916
Epurarea apelor, vezi: Ape reziduale industriale; Ape de scurgere urbane
Epurarea cu tufuri vulcanice a apei potabile, *3*, 262
Erbicide: O-arilcetoximele ca intermediari pentru prepararea lor, *6*, 490
Esculina (medicament venotic), determinări cantitative, *5*, 436
Esteri alchilici ai acidului monocloracetic. Brevet R.S.R., *4*, 319
Esterici, extractanți ~ folosiți în hidrometalurgie, *1*, 20
Esterificarea acidului adipic, controlul procesului prin spectrofotometrie IR, *9—10*, 792
Esterul butilic al acidului glicolic. Brevet R.S.R., *5*, 398
Etan, obținerea derivaților mixt halogenați. Brevete R.S.R., *9—10*, 795; *11*, 931
Etanol din acetaldehidă, preparare. Brevet R.S.R., *6*, 380
Etanol, determinare cu biosenzori, *11*, 872
Etanol, măsurarea concentrației vaporilor de ~, *3*, 256
Etanol — n-hexan, echilibre lichid — vapori în acest sistem, *1*, 26
Eterici, extractanți ~, folosirea în hidrometalurgie, *1*, 20
Etilenglicol prin electrohidrodimerizarea formaldehidei, *3*, 202
Etoxilate, produse ~ în ape reziduale, *5*, 446
Extracte din plante, preparate hipotensive pe baza lor. Brevet R.S.R., *3*, 236
Extractanți organici pt. hidrometalurgie, *1*, 20
Extractiv — spectrometrică, determinare ~ a fierului cu Feron, *4*, 341
Extracția fotometrică a complecșilor și ionilor mercurici, *2*, 147
Extracția hidrocarburilor aromatice din benzen cu polietilenglicol 200, *4*, 293

F

2-Fenil-5-nitrobenzofurani cu acțiune fungicidă, *8*, 689
Fenilpiridine, investigații spectroscopice asupra reacțiilor acestora, *1*. 17
p-Fetenidida acidului l-mercaptopropionic ca reactiv de determinare spectrofotometrică, *4*, 350
Fenol, intermediar pentru obținerea ciclohexilaminei. Brevet R.S.R., *5*, 398
Fenol, ozonizarea sa în sistem de reacție gaz—lichid, *2*, 159
Fenoli, eliminarea lor din gaze reziduale, *6*, 541
Fenoli, reducere în treapta de epurare biologică, *11*, 898
4-Fenil-1,3-dioxani substituiți, sinteze și investigații, *5*, 381
Fenomenologică, teorie ~ a interacțiunilor politropice conservative, *9—10* 817; *11*, 908
Fermentația anaerobă a nămolurilor urbane pentru obținerea biogazului, *8*, 732
Fermentație aerobă, procese în bioreactori, *4*, 310; *7*, 587
Ferit de cupru, sinteză și investigații, *5*, 404; *4*, 510
Ferite electrotehnice, obținerea oxidului feric pt. ~. Brevet R.S.R., *9—10* 816
FERON — reactiv de determinare extractiv-spectrometrică a fierului, *2*, 144; *4*, 341
Fibre sintetice, coloranți azoici pt. ~, *2*, 112
Fire textile (sintetice și naturale), depunerea preparațiilor, *2*, 120
Fier, determinare prin metode spectrometrice, *2*, 144; *4*, 338
Filme multistrate și multicomponente, investigații elipsometrice, *3*, 197
Filtre cu elemente verticale, calcule de dimensionare, *3*, 221
Filtre-presă, calcule de dimensionare, *1*, 41
Filtru-nuce, calcule de dimensionare, *3*, 221
Flotație, recuperare prin ~ a cuprului din soluții diluate, *11*, 884; *12*, 970
Fluide în amestecuri, vezi: Sisteme
Fluide termice și dielectrice: 1,1'-diarilalcani asimetrici. Brevet R.S.R,. *11*, 915
Fluidizare continuă cu contact diferențial, *9—10*, 781
Flux elementar prin electroliza fluorurii de potasiu, *5*, 401
Formaldehidă, electrohidrodimerizarea sa la etilenglicol, *3*, 202
Formiat de calciu, obținerea oxidului de carbon din ~, *6*, 528
Fosfogips de la fabricarea acidului fosforic în tehnologia sulfatului de potasiu, *3*, 217
Fosfor, determinarea urmelor de ~ aplicînd analiza prin activare, *6*, 536
Fosforilați, derivați ~ obținuți prin fosforilarea oximelor, *6*, 545
Fotocatalitică, obținere ~ a hidrogenului sub forme chimic legate, *9—10*, 767
Fotochimice reacții catalizate de cloroplaste, *4*, 338
Fotoelectrochimice, celule ~ de conversie a energiei solare, *4*, 338
Fotometria de flacără în analiza jarozitului de la prelucrarea concentratelor de zinc, *9—10*, 829
Fotometrică, extracție ~ a ionilor mercur, *2*, 147
Fotometrice, sisteme ~ pt. analiza automată în flux, *6*, 525
Fotooxidarea *p*-xilenului, *6*, 494
Funcționare, procese de ~, calcule tehnico-economice, *1*, 55
Fungicidă, activitate ~ a derivaților furanici de O-arilcetoximă, *8*, 689
Fungicide: O-arilcetoximele ca intermediari pentru prepararea lor, *6*, 490
Furfurilidenmalonat de etil, preparare. Brevet R.S.R., *6*, 524

G

Gaz combustibil cu conținut ridicat de metan prin purificarea biogazului, *8*, 732
Gaz metan, reactor de cracare pt. ~, *12*, 983
Gaze în amestecuri, vezi: Sisteme
Gaze ideale, echilibre chimice în sisteme de ~, *4*, 305
Gaze reziduale, desulfurare pe catalizator de aluminiu. Brevet R.S.R., *4*, 304
Gazeificarea cărbunilor ca proces intermediar pt. obținerea acetilenei, *2*, 101
Generator de plasmă pt. spectroscopia de emisie, *4*, 344
Glicerină, prepararo. Brevete R.S.R., *6*, 509; *11*, 887
Glicoalcaloid cu nucleu steroidic (tomatina), determinare spectrometrică, *2*, 156
Glioxalați, dianion de ~ ca ligant în complexul heteronuclear crom-cupru, *9—10*, 788
Glucoză, determinare cu ajutorul bisenzorilor, *11*, 904
Granulare, produse ~, transportul lor pneumatic, *11*, 923
Grăsimi tehnice, procedeu de purificare. Brevet R.S.R., *9—10*, 787

H

5-Halogen-4-fenil-1,3-dioxani, sinteze și investigații, *5*, 381
Halogenate mixt, hidrocarburi ~. Brevet R.S.R., *9—10*, 795
Halogenați mixt, derivați ~ ai metanului. Brevet R.S.R., *11*, 925
Halogensilani, sinteză directă, *12*, 962
Heliu, recuperare din purjele de la sinteza amoniacului, *8*, 706
Heteropolianioni transportori de dioxigen, *9—10*, 775; *11*, 870
Hexadecanol în componența topiturilor folosite ca developant cromatografic, *8*, 717
n-Hexan în sisteme cu etanol, echilibre lichid-vapori, *1*, 26
Hidrocarburi aromatice, extracția din benzină cu polietilen-glicol 200, *4*, 293
Hidrocarburi clorofluorurate în fază lichidă, obținere. Brevet R.S.R., *9—10*, 795
Hidrofinare, catalizator de ~ pe bază de alumină, *5*, 408
Hidroformilarea olefinelor, alcooli C_4 obținuți prin ~, *8*, 720
Hidrogen, determinare în hidruri de titan prin cromatografie de gaze, *9—10* 804
Hidrogen obținut prin descompunerea apei pe zeoliți activați, *5*, 399
Hidrogen sub formă chimic legată, obținere fotocatalitică, *9—10*, 767
Hidrogen, obținere prin biofotoliză, *4*, 338
Hidrogen, recuperare din purjele de la sinteza amoniacului, *8*, 706
Hidrogenare, teste de ~ în studiul catalizatorilor Cu-Raney, *4*, 257
Hidrometalurgie, extractanți organici folosiți în ~, *1*, 20
Hidruri de titan, analiza gazelor în ~, *9—10*, 804
Hidroxizi alcalini, determinarea spectrometrică a fierului în ~, *2*, 144
Hipoclorit de sodiu ca oxidant în epurarea apelor reziduale, *6*, 541
Hipotensiv, preparat ~ pe bază de extracte din plante. Brevet R.S.R., *3*, 236

I

2-Imidazolinic, colector ~ de flotație pt. separarea cuprului, *11*, 884
Informatica biosistemelor (bioinformatica), *8*, 745; *9—10*, 840; *11*, 938
Informații chimico-analitice obținute prin intermediul experimentelor, *5*, 428
Informații în industria chimică și petrochimică, *1*, 36
Informații, tehnica extragerii de ~ din date experimentale (chemometria) *4*, 333
Informațională, entropie ~ aplicată în cromotagrafia pe strat subțire, *3*, 253
Informaționale, criterii ~ în cromotografia pe strat subțire, *2*, 140
Inhibitori de coroziune, vezi: Coroziune
Insecticidă, compoziție ~ cu acțiune de contact și sistemică. Brevet R.S.R., *5*, 422
Insecticide, obținerea diflubenzuronului intermediar pentru sinteza lor. Brevet R.S.R., *6*, 380
Instalații chimice, stimularea funcționării în regim dinamic, *11*, 882
Instalații tehnologice pt. acetilenă din cărbuni 1 9; 2 101
Iod, recuperare din ape termale, *3*, 259
Ioni, schimb de ~ pe site moleculare, *1*, 32
Ionici, extractanți ~ asociați folosiți în metalurgie, *1*, 20
Izobutena ca intermediar pt. obținerea aldehidei metacrilice, *11*, 887
Izochinolină, alcaloizi derivați de ~, separare cromatografică, *2*, 137
Izocianați, valorificarea apelor reziduale de la instalațiile de ~, *5*, 445
Izofitol, procedeu de preparare. Brevet R.S.R., *6*, 498

Î

Îmbinări filetate, adeziv pt. ~, *9—10*, 808
Înălbirea ciupercilor, compoziție pt. ~ Brevet R.S.R., *8*, 672
Îngrășăminte complexe cu solubilitate controlată, *8*, 702
Îngrășăminte obținute pe baza reacției fotocatalitice între azot și apă, *9—10* 762

J

Jarozit de sodiu din leșiile de la prelucrarea concentratelor de zinc, *9—10* 829

L

Lacuri serigrafice, rășini acrilice pt. ~Brevet R.S.R *8*, 672
Liant pt. finisarea pieilor. Brevet R.S.R., *5*, 414
Liant pt. textile nețesute. Brevet R.S.R., *9—10*, 798
Lichefiere, instalație criogenică de ~, *4*, 320; *6*, 514
Lichide, în amestecuri, vezi: Sisteme
Lignit de Rovinari, identificarea acizilor carboxilici în ~, *2*, 153
Limbaje, vezi: Programe
Lipide, determinare cu biosenzori, *11*, 904
Litiu, cromat de ~ (inhibitor de coroziune) Brevet R.S.R., *8*, 672

M

Matematică, expresie ~ nenumerică a reacțiilor chimice, *8*, 673; *9—10*, 812; *11*, 857
Matematică, modelare ~, vezi: Modelare
Matematică, statistică, ~ vezi: Statistică
Matematică, tratare ~ a transformărilor chimice elementare, *8*, 673; *9—10*, 812; *11*, 857
Medicamente. vezi trimiterile de la: Farmaceutice, produse ~
Mediul înconjurător, vezi: Toxicologie
Membrane de alcool polivilinic ca suporți pt. cloroplaste, *4*, 338
Mercaptoanilide utilizate în analiza spectrofotometrică, *4*, 350
Mercur, determinare spectrofotometrică, *2*, 147
Metacrilaldehidă, preparare. Brevete R.S.R., *5*, 450; *6*, 493
Metale ca germeni de cristalizare a zeoliților sintetici, *11*, 920
Metale neferoase, procedee hidrometalurgice în industria de ~, *1*, 20
Metale în stare lichidă, investigații elipsometrice, *3*, 197
Metan, creșterea conținutului său în biogaz, *8*, 732
Metan, reducerea consumului de ~ la prepararea amoniacului, *2*, 125
Metanol — component pentru combustibil diesel, *6*, 477
Metanol, conversia sa catalitică, *12*, 955
Microbieni, senzori ~ în chimia analitică, *11*, 904
Microscopia electronică în studiul structurii superficial catalitice a Cu-Raney, *4*, 297
Microsenzorii în chimia analitică, *4*, 333
Modelarea absorbției cu reacție chimică a dioxidului de carbon, *1*, 61
Modelarea bilanțului de materiale în sisteme flexibile, *4*, 318
Modelarea bioreactorului cu ejector și jet scufundat, *7*, 587
Modelarea circulației în bioreactor, *1*, 47; *2*, 130
Modelarea curgerii solidelor în studiul fluidizării cu contact diferențial, *9—10*, 786
Modelarea epurării biologice a apelor de scurgere urbane, *11*, 916
Modelarea proceselor în bioreactoare, *4*, 310; *7*, 587
Modelarea proceselor de titrare, *1*, 41; *3*, 221
Modelarea proceselor gaz-solid necatalitice, *12*, 989
Modelarea reactoarelor cu curgere cu deplasare, *11*, 897
Modelarea reactorului tubular de cracare a gazului metan, *12*, 983
Modelarea în regim dinamic a funcționării instalațiilor chimice, *11*, 878
Modelarea transferului de masă la dizolvarea solidelor, *3*, 237
Modelarea transferului termic prin straturi fixe, *3*, 244; *5*, 415
Modelarea vitezei de uscare pe conturul unei sfere, *4*, 351; *11*, 923
Monoclor acetat de sodiu, preparare. Brevet R.S.R., *8*, 672
Mordenit, sintetic, preparare și investigații, *6*, 504; *8*, 698; *11*, 920
Morfolina în sistemul izobar apă — morfolină, *5*, 392
Motorină — metanol, amestecuri ~ în calitate de combustibil diesel, *6*, 477

N

3-(1-Naftil)-2-tetrahidrofurfurilpropionatul de 2-(dietil-amino)-etil, preparare. Brevet R.S.R., *6*, 535
Naftol ASRS, derivați de ~ ca pigmenți organici, *5*, 451
Natriu, determinarea urmelor de ~ prin analiza cu activare, *6*, 536
NaX, site moleculare ~, schimbul de ioni pe acestea, *1*, 32
Nămol activ ca agent de epurare biologică a apelor reziduale industriae, *2*, 166
Nămol activ ca agent de epurare biologică a apelor de scurgere urbane, *11*, 916
Neon, recuperare din purjele de la sinteza amoniacului, *8*, 706
Neutroni termici, activare cu ~ a probelor de analiză, *6*, 536
Nichel, schimbul de ioni ~ pe site moleculare, *1*, 32
Nitroderivați de dibenzil, complexare cu diamine alifatice, *8*, 725
Nitroderivați cu nuclee aromatice, căldura de combustie, *6*, 499
p-Nitrodiazoaminobenzen ca reactiv în determinarea spectrofotometrică a mercurului, *2*, 147
2-Nitro-5-feniltiometoxiacetanilida în determinări spectrofotometrice, *7*, 573
Nitrometilimidazolic, preparat ~ ca medicament antimicrobian, *8*, 728
Nitrili α, β-nesaturați, căldurile de combustie și de formare, *5*, 396
Nitrili, obținere din produsele de fosforilare a oximelor, *6*, 545
Nuclear, materiale de uz ~, determinarea clorului în acestea, *12*, 1004

O

Octadecanolul în componența topiturilor folosite ca developanți cromatografici, *8*, 717
Optimizarea bilanțului de materiale în sisteme flexibile, *4*, 318
Optimizarea depunerii preparațiilor pe fire, *2*, 120
Optimizarea filtrării, *1*, 41; *3*, 221
Optimizarea instalațiilor criogenice de lichefiere a aerului și azotului, *4*, 320; *6*, 514
Optimizarea proceselor tehnologice prin aplicarea metodei Monte Carlo, *3*, 228
Optimizarea proiectării tehnologice pe baza minimării costurilor, *6*, 538
Optimizarea transferului de masă al oxigenului în bioreactor, *11*, 921
Optimizarea transferului termic în strat fix, *3*, 224; *5*, 415
Ornidazol (antimicrobian cu structură nitrometilimidazolică), studii analitice, *8*, 728
Oțel aliat pentru tubulatura cuptoarelor de rafinării, *3*, 266
Oțel nealiat, cromitul de litiu ca inhibitor de coroziune al acestuia. Brevet R.S.R., *8*, 672
Oțel, țevi din ~, ulei pt. protecția contra coroziunii a acestora. Brevet R.S.R, *6*, 524
Oxid de carbon, detecția sa în aer, *12*, 1000
Oxid de carbon, surse și amestecuri gazoase etalon, *6*, 528
Oxid feric pentru ferite electrotehnice. Brevet R.S.R., *9—10*, 816
Oxid de mezitil, hidrogenare la metilizobutilcetonă, *4*, 297
Oxid stanic semiconductor în senzori de vapori de alcool, *3*, 256
Oxidarea antracenului la antrachinonă în fază lichidă, *4*, 301
Oxidarea fenolului în sistem gaz-lichid, *2*, 159
Oxigen, reducere pe alectrod de argint, *11*, 902
Oxigen, senzori ampermetrici cu membrană pt. ~, *12*, 997
Oximele în reacții de fosforilare, *6*, 545
Oximici, extractanți ~ folosiți în hidrometalurgie, *1*, 20
Oxizi/semiconductori, investigații elipsometrice asupra acestui sistem, *3*, 197
Ozon — agent de oxidare în epurarea apelor reziduale, *6*, 541
Ozonizarea fenolului în sistem gaz-lichid, *2*, 159

P

Paladiu, determinare spectrofotometrică, *4*, 350
Parasimpatolitice, prepararea propantelinei (propanthelin-bromid) Brevet R.S.R., *6*, 388
Pelicule de adeziv, măsurarea rezistenței la forfecare, *9—10*, 808
Penicilină, biosinteză industrială, *5*, 388
Perclorat de potasiu ca adaos la formarea plăcilor în acumulatoare cu plumb, *8*, 714
Peroxidaza ca agent de oxidare în epurarea apelor reziduale, *6*, 541
Petrochimice, instalații —, condensarea în interiorul țevilor orizontale, *4*, 326
*p*H-metria în studiul apelor termale, *3*, 259
Pielărie, liant de finisare. Brevet R.S.R., *5*, 414

Pielărie, uleiuri sintetice de ungere pt. ~ Brevet R.S.R., *8*, 672
Pigmenţi organici derivaţi ai naftolului AS-RS, *5*, 451
Piridinici, derivaţi ~, investigaţii, *1*, 17
Piroliza cărbunelui, vezi: Gazeificare
Plasmă, generator de ~ pt. spectroscopie de emisie, *4*, 344
Plasmochimice, procedee ~ de preparare a acetilenei din cărbune, *2*, 101
Polarografică, analiză ~ a antrachinonei, *4*, 301
Polarografice, metode ~, evaluarea rezoluţiei calitative, *7*, 593
Poliamidice, fibre ~, coloranţi pentru aceste, *2*, 112
Poliamidice, fire ~, depunerea preparaţiilor pe acestea, *2*, 120
Polianioni, transportori de dioxigen, *9—10*, 775; *11*, 870
Policarbonat, determinarea urmelor de elemente în ~, prin analiză cu activare, *6*, 536
Policlorura de vinil, colorarea în masă cu pigmenţi derivaţi ai naftolului AS-RS. Brevet R.S.R., *5*, 451
Polielectroliţi cationici prin condensarea epiclorhidrinei cu polietilenpoliamine, *12*, 949
Poliesterice, fibre ~, coloranţi pentru acestea, *2*, 112
Polietilenă, compozite pe bază de ~. Brevet R.S.R., *2*, 114
Polietilenglicol 200 — solvent pentru extracţia aromatelor din benzen, *4*, 293
Polietilenoxid 4000, soluţii de ~; curgere în filme subţiri, *12*,1015
Polietilenpoliaminele ca intermediari pentru polielectroliţi cationici, *12*, 1015
Polimeri/metal, investigaţii elipsometrice asupra acestui sistem, *3*, 197
Poliolefină pentru izolarea cablurilor. Brevet R.S.R., *2*, 114
Poliuretani, dinitroderivaţii ca intermediari pentru obţinerea lor, *8*, 725
Poliuretani, tehnologie; valorificarea apelor reziduale de la instalaţiile de izocianaţi, *5*, 441
Poluarea aerului cu oxid de carbon, investigaţii analitice, *6*, 528
Potasiu, clorură de ~, ca materie primă pentru obţinerea fluorului elementar, *5*, 401
Potabilizarea apei cu tufuri vulcanice, *3*, 262
Potenţiometria în studiul analitic al intermediarilor din sinteza propifenazinei, *5*, 432
Potenţiometrică, analiză ~ a ornidazolului, *8*, 728
Produse secundare de la fabricarea caprolactamei şi acidului fosforic în producţia sulfatului de potasiu, *3*, 217
Profilactic faţă de acţiunea oncogenă. Brevet R.S.R., *9—10*, 787
Program BASIC aplicat la selectarea datelor de echilibru lichid — vapori, *5*, 392
Program COMPLEX aplicat pentru studiul straturilor fixe, *3*, 244; *5*, 415
Program DOMONA, pt. automatizarea lucrărilor de proiectare-montaj, *1*, 36
Program GIP3 (Grafica Interactivă în Proiectarea tridimensională), *3*, 249
Programe pentru calcule inginereşti complexe, *1*, 36
Programe pentru dimensionarea coloanelor de absorbţie, *1*, 61
Progrese în domeniul Protecţiei mediului, *1*, 36
Proiectare, vezi: Instalaţii; Programe; Utilaje.
Parantelină (propanthelin-bromid) cu acţiune spasmolitică, anticolinergică şi parasimpatolitică. Brevet R.S.R., *6*, 380
Propifenazona, analiza intermediarilor pt. sinteza acesteia, *5*, 432
Protecţia anticorosivă, vezi: Coroziune.
Protecţia mediului: vezi: Toxicologie.
Protoni accelerati, activare cu ~, a probelor de analiză, *6*, 536
Purificarea biogazului prin absorbţie pe zeoliţi naturali, *8*, 732
Purificarea gazului brut pt. sinteza amoniacului, *1*, 61
Purtătorul (aditiv încorporat în probă) în analize spectrochimice, *5*, 423

R

Radiotrasorii în investigaţii asupra depunerii preparaţiilor pe fire, *2*, 120
Rafinărie, cuptoare de ~, combaterea coroziunii în acestea, *3*, 266
Rafinării, condensarea în interiorul ţevilor orizontale, *4*, 326
Răcitoare cu aer, condensarea în interiorul ţevilor, *4*, 326
Răşini acrilice în componenţa lacurilor serigrafice, *8*, 672
Răşini, poliesterice nesaturate armate cu fibre de sticlă (material compozit Polstif), *8*, 734
Reactiv de culoare — Albastru Trypan, folosit în spectrofotometrie, *7*, 605
Reactiv de culoare folosit în fotometrie: clorfosfonazo-mA (CPA-mA) *7*, 601
„Reactiv", oxalat de cupru de calitate ~ Brevet R.S.R., *5*, 398
Reactiv — diocianat de mercur folosit la determinarea ionului clor, *12*, 1004
Reactiv pt. determinări spectrometrice, *2*, 144; *4*, 350
Reactivi termochimici în analiză spectrochimică, *5*, 423
Reactoare cu curgere cu deplasare, *11*, 897
Reactoare nucleare, activarea cu neutroni termici a probelor de analiză ~ *6*, 536,
Reactoare, vezi şi: Bioreactoare, precum şi trimiterile la Instalaţii
Reactor tubular pt. cracarea gazului metan, *12*, 983
Reacţii chimice în expresie matematică nenumerică, *8*, 673; *9—10*, 812; *11*, 857
Rectificarea etanolului. Brevet R.S.R., *6*, 380
Recuperarea carotinoidelor din reziduurile industriei alimentare. Brevet R.S.R. *9—10*, 823
Recuperarea cuprului din soluţii diluate, *11*, 876; *12*, 970
Recuperarea elementelor utile din ape termale, *3*, 259
Recuperarea reniului din catalizatori din soluţii reziduale, *9—10*, 799
Recuperarea sulfului din gaze reziduale. Brevet R.S.R., *4*, 304
Recuperare, vezi şi trimiterile de la: Produse secundare.
Recuperator cu schimb de căldură în instalaţiile criogenice de lichefiere, *4*, 320
Reformarea catalitică a gazului natural, *2*, 125
Reformare, catalizatori de ~ pe bază de alumină, *5*, 408
Refractare, analiza spectrochimică a impurităţilor în acestea, *5*, 422
Refractometru diferenţial de flux continuu, *7*, 614
Reniu din catalizatori, recuperare, *9—10*, 799
Reologia lichidelor de sinteză a antibioticelor, *12*, 958
Regresii liniarizabile în chimie, *7*, 581
Rezervoare din compozite poliesterice armate cu fibre de sticlă, *8*, 734
Rezervoare orizontale de mare capacitate, *7*, 632
Reziduuri de la distilarea alcoolilor C_8, determinarea compoziţiei lor, *8*, 720
Reziduuri urbane (nămoluri), obţinerea biogazului din acestea, *8*, 732
Rezonanţă magnetică nucleară a zeoliţilor, *2*, 115
Robotizarea în conducerea proceselor tehnologice, *1*, 36
Rodiu, determinare spectrofotometrică, *4*, 350

S

Săruri cuaternare de amoniu pe bază de fenilpiridină, *1*, 17
Săruri de diazoniu, cuplare cu acid difenilamino-4-sulfonic, *3*, 209
Schimb de ioni (cadmiu, cupru, nichel, reniu, zinc) pe site moleculare, *1*, 32; *9—10*, 799
Schimbător de căldură în instalaţii criogenice de lichefiere a aerului, *4*, 322
Semiconductori, senzori cu ~, *3*, 256; *12*, 1000
Senzor amperometric cu membrană pt. oxigen, *12*, 997
Senzori ioniselectivi semiconductori chimic integraţi, *4*, 333
Senzori de oxigen utilizaţi în investigarea bioreactoarelor, *4*, 310
Senzori semiconductori de gaze, aplicaţi pentru detectarea oxidului de carbon *12*, 1000
Senzori semiconductori cu oxid de staniu pentru concentraţii de alcool etilic, *3*, 256
Senzori, vezi şi: Biosenzori; Enzimatici, senzori ~; Microsenzori; Microbieni, senzori ~
Separarea cromatografică a componenţilor din amestecuri, *2*, 140
Separare, vezi şi: Cromatografie; Flotaţie.
Silani, derivaţi halogenaţi de ~, sinteză directă, *12*, 962
Silicagelul ca solvent cromatografic, *6*, 521
Siliconică, emulsie ~ EA-20 ca antispumant în biosinteza penicilinei, *5*, 388
Simularea dinamică a proceselor de absorbţie, *9—10*, 824
Sistem etanol-n-hexan, echilibre lichid-vapori, *1*, 26
Sistem izobar apă — morfolină, echilibre lichid — vapori, *5*, 392
Sistem $KCl-(NH_4)_2SO_4-H_2O$ (în tehnologia sulfatului de potasiu), proprietăţi fizice, *3*, 217
Sistem SIPT (pt. simularea proceselor şi instalaţiilor), *1*, 36
Sisteme disperse, coalescenţa picăturilor în ~, *7*, 576
Sisteme „expert" în chimia analitică, *4*, 333
Sisteme în fază gazoasă, detecţia oxidului de carbon în acestea, *12*, 1000
Sisteme în filme subţiri de soluţii de polietilenoxid 400, *12*, 1015
Sisteme fiexibile, bilanţul de materiale în ~, *4*, 318
Sisteme fluide, calculul proprietăţilor termodinamice, *8*, 682
Sisteme gaz — solid, procese necatalitice în ~, *12*, 989
Sisteme de gaze ideale, echilibre chimice în ~, *4*, 305
Sisteme lichid — vapori, selectarea datelor de echilibru, *1*, 26; *5*, 392
Sisteme mecanice, electrice şi magnetice, interacţiuni politropice în ~, *9—10*, 817; *11*, 888
Sisteme multicomponente, coloane de distilare pentru separarea lor, *12*, 977
Sisteme multicomponente, caracterizarea separabilităţii prin entropie informaţională diferenţială, *3*, 253
Sisteme stratificate, investigaţii elipsometrice, *3*, 197
Site moleculare pe bază de mordenit sintetic, *6*, 504; *8*, 698
Site moleculare NaX, separarea ionilor (cadmiu, cupru, nichel, zinc) pe acestea, *1*, 32
Site moleculare zeolitice folosite pt. separarea unor alcaloizi, *2*, 137
Site moleculare zeolitice, investigaţii, *2*, 115
Solvatanţi, extractanţi ~, folosiţi în hidrometalurgie, *1*, 20
Solvent: polietilenglicol 200 folosit în extracţia hidrocarburilor aromatice din benzine, *4*, 293
Solvenţi, sistem de ~, caracterizarea separabilităţii, *3*, 253
Spasmolitice: prepararea propantelinei. Brevet. R.S.R., *6*, 380
Spectrală, analiză ~ în IR a unor diizocianaţi aromatici, *6*, 486
Spectrale în IR, investigaţii ~ asupra heteropolianoaiilor transportori de dioxigen, *11*, 870
Spectrale în UV, investigaţii ~ asupra ornidazolului, *8*, 728
Spectrale în IR, investigaţii ~ asupra pigmenţilor derivaţi ai naftolului AS-RS, *5*, 451
Spectrochimică, analiză ~ a impurităţilor din refractare, *5*, 423
Spectroelipsometria ca metodă de investigaţii a sistemelor stratificate, *3*, 197
Spectrofluorimetrice, investigaţii ~ asupra membranelor de alcool polivinilic, *4*, 338
Spectrofotometria rapidă aplicată în determinarea aurului, *7*, 605
Spectrofotometria sistemului de adsorbţie a iimpurităţilor din ape saline, *5*, 441
Spectrofotometria în studiul apelor termale, *3*, 259
Spectrofotometric, control al esterificării acidului adipic, *9—10*, 792
Spectrofotometrică, determinare ~ a mercurului, *2*, 147
Spectrofotometrică determinare ~ a 2-nitro-5-feniltiometoxiacetanilidei, *7*, 573
Spectrofotometrică, determinare ~ a paladiului şi rodiului, *4*, 350
Spectrofotometrică, determinare ~ a toriului, *7*, 601
Spectrofotometrice, analize ~ automatizate, sisteme de dozare şi fotometrare, *6*, 525
Spectrofotometrice, investigaţii ~ asupra membranelor de alcool polivinilic, *4*, 338
Spectrofotometrice, metode ~ pt. determinarea concentraţiilor de oxid de carbon, *6*, 528
Spectrofotometrice, investigaţii ~ asupra derivaţilor uranici ai O-arilcetoximelor, *6*, 490; *8*, 689
Spectrofotometrice, investigaţii ~ asupra reducerii biologice a fenolilor, *11*, 916
Spectrometria de absorbţie atomică în analiza jerozitului de la prelucrarea concentratelor de zinc, *9—10*, 829
Spectrometria de absorbţie atomică în determinarea argintului, *7*, 619
Spectrometria de absorbţie în UV în determinarea tomatinei, *2*, 156
Spectrometria de masă în identificarea acizilor carboxilici în cărbune, *2*, 153
Spectrometria în UV în studii analitice asupra esculinei, *5*, 436
Spectrometria în IR în studiul unor coloranţi azoici acizi, *3*, 209
Spectrometria în UV în studiul intermediarilor din sinteza propifenazone *5*, 432
Spectrometrică, determinare ~ a fierului, *2*, 144; *4*, 341
Spectroscopia de emisie, generator de plasmă pt. ~, *4*, 344
Spectroscopia în IR în investigaţii asupra colectorilor de flotaţie, *11*, 876
Spectroscopia în IR şi de RMN în investigaţii asupra distilării alcoolilor C_8, *8*, 720
Spectroscopia în IR şi de RMN în investigaţii asupra fosforilării oximelor *6*, 545
Spectroscopia de RMN în investigaţii asupra zeoliţilor, *2*, 115
Spectroscopia în IR şi de RMN în investigaţii asupra unor bicarbonaţi *2*, 108
Spectroscopice în IR şi VIS, analize ~ a coloranţilor azoici, *2*, 108
Spectroscopice de RMN analize ~ a derivaţilor fenilpiridinei, *2*, 117
Stanic, oxid ~ semiconductor folosit în senzori de alcool etilic, *3*, 156
Statistic, model ~ pt. evoluţia parametrilor biosintezei catalazei, *8*, 694

Statistica matematică în optimizarea unor procese tehnologice, *3*, 228
Statistica matematică aplicată în regresia liniarizabilă în chimie, *7*, 581
Stibiu, determinarea urmelor de ~ aplicînd analiza prin activare, *6*, 536
Structuri chimice în expresie matematică nenumerică, *8*, 673; *9—10*, 812; *11*, 857
Sulf, recuperare din gaze reziduale folosind catalizatori de alumină. Brevet R.S.R., *4*, 304
Sulfamide, investigarea lor prin calorimetrie dinamică diferențială, *9—10*, 771
Sulfat de amoniu de la fabricarea caprolactamei, ca materie primă pentru sulfat de potasiu, *3*, 217
Sulfat de amoniu în sisteme cu clorură de potasiu și apă (în tehnologia sulfatului de potasiu), investigații, *3*, 217; 237
Sulfat de potasiu din clorură de potasiu și sulfat de amoniu, tehnologie, *3*, 237
Sulfat de potasiu pe bază de produse secundare, investigații, *3*, 217
S,ulfonamidici, coloranți azoici ~, *2*, 112
S4'-Sulfonamidodibenzilul ca intermediar în sinteza unor diizocianați, *6*, 486
Sulfatiazol microcristalin. Brevet R.S.R., *3*, 236
Superficial activi, agenți ~, vezi: Detergenți; Fluoculanți
Surfactanții în sisteme disperse, *7*, 576

Ş

Șicane radiale, determinarea stării de tensiune în ~ 9-*10*, 904
Șlam roșu de la prelucrarea bauxitei, valorificare a sa, *4*, 340

T

Tehnico-economice, calcule ~ în procese de fracționare, *1*, 55
Tehnico-economice, calcule ~, vezi și: Consumuri
Tehnologice, procese ~ conduse prin roboți, *1*, 36
Tehnologii chimice, metoda Monte Carlo pt. optimizarea lor, *3*, 228
Tehnologii, vezi și trimiterile de la Instalații
Termice, fluide ~ : diarilalcani asimetrici. Brevet R.S.R., *11*, 915
Termodiferențială, analiză ~ în studiul descompunerii complexului crom-cupru, *9—10*, 788
Termodinamice, proprietăți ~ ale fluidelor, expresii de calcul, *8*, 682
Termogravimetrică, analiză ~ în studiul descompunerii complexului crom-cupru, *9—10*, 788
Termogravimetrică, analiză ~ în studiul unor zeoliți înalt silicioși, *3*, 213
Tetradecanolul în componența topiturilor folosite ca developanți cromatografici, *8*, 717
Textile nețesute, liant acrilic pt. ~ Brevet R.S.R., *9—10*, 798
Tinctorială, analiză ~ a unor coloranți azoici, *2*, 112; *3*, 209
Tinctorială, analiză ~ a unor pigmenți derivați ai naftolului AS-RS, *5*, 451
Tiocianatul de mercur — reactiv pt. determinarea clorului, *12*, 1004
Tiocianatul de potasiu ca reactiv în determinarea spectrometrică a fierului, *2*, 144
Titrare, dispozitiv de ~ prin injectare în flux, *6*, 532
Titrimetrică, analiză ~ a jarozitului de la prelucrarea concentratelor de zinc, *9—10*, 829
Titrimetrică, analiză ~ a ornidazolului, *8*, 728
Titanul în componența catalizatorilor din sistemul TiO_2—V_2O_5, *12*, 966
Toluenul ca adaos în conversia catalitică a metanolului, *12*, 955
Tomatina (antiinflamator), determinare spectrometrică, *2*, 156
Toriu, determinare spectrofotometrică, *7*, 601
Toxicologie, investigații ~ asupra butanolului, *7*, 628
Toxicologice, investigații ~ asupra oxidului de carbon din aer, *6*, 528; *12*, 1000
Transferul de masă în bioreactoare, *4*, 310
Transferul de masă, premise teoretice pentru intensificarea procesului, *9—10*, 824
Transferul de masă la dizolvarea solidelor, *3*, 237
Transferul de masă al oxigenului în procese de fermentație, *7*, 587
Transferul termic în straturi fixe de catalizatori, *3*, 244; *5*, 415
Transferul termic la condensarea în interiorul țevilor orizontale, *4*, 320
Triazinici, reactivi ~ în determinarea spectrală a mercurului, *2*, 147
Tubulare, elemente ~ din cuptoare de rafinărie, *3*, 266
Tufuri vulcanice ca adsorbanți pentru epurarea apei, 3, 262
Tufuri vulcanice, purificarea biogazului pe ~, *8*, 732

Ţ

Țevi orizontale, transferul de căldură în ~, *4*, 320
Țevi din oțel, ulei pentru protecția lor anticorozivă. Brevet R.S.R., *6*, 524
Țiței, prelucrare, vezi: Rafinării

U

Ulei pt. protecția anticorosivă a țevilor de oțel. Brevet R.S.R., *6*, 524
Uleiuri sintetice de ungere pt. pielărie. Brevet R.S.R., *8*, 672
Uleiuri tehnice, aditiv antioxidant pt. ~ Brevet R.S.R., *9—10*, 830
Unguent cu acțiune antiinflamatoare și analgezică. Brevet R.S.R., *5*, 450
Uraniu metalic, determinarea toriului în ~, *7*, 601
Uree, determinare cu ajutorul biosenzorilor, *11*, 904
Uscarea detergenților, automatizarea procesului, *5*, 420
Uscare, determinarea vitezei de ~ pe conturul unei sfere, *4*, 251; *11*, 923
Utilaje, amplasarea lor interactivă într-un spațiu tehnologic tridimensional, *3*, 249
Utilaje, vezi și trimiterile de la Instalații

V

Valorificare, vezi trimiterile de la Produse secundare
Valorificarea purjelor de la sinteza amoniacului, *8*, 706
Vanadiu în componența catalizatorilor din sistemul TiO_2—V_2O_5, *12*, 966
Vapori în amestecuri, vezi: Sisteme
Vasodilatatoare: prepararea 4-(2'-nitrofenil)-2,6-dimetil-3,5-dicarboximetoxi-1,4-dihidropiridinei. Brevet R.S.R., *5*, 380
Venotice: esculina (din scoarța de castan sălbatic), determinări cantitative, *5*, 436
Viscozimetria sistemului KCl-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, *3*, 217
Viscozimetrice, investigații ~ asupra sistemelor disperse, *7*, 576
o-Xilen, catalizator pt. oxidarea sa la anhidridă ftalică, *12*, 966
o-Xilen, separare din amestecuri multicomponente, *2*, 155
p-Xilenul în reacții de fotooxidare, *6*, 499

Z

Zeolit înalt — silicios ZSM5, investigații asupra stabilității termice, *3*, 213
Zeolit mediu silicios — mordenitul sintetic, *6*, 504; *8*, 698
Zeoliți activați — catalizatori pt. descompunerea apei, *5*, 399
Zeoliți naturali, purificarea biogazului pe ~, *8*, 732
Zeoliți naturali — tufurile vulcanice, aplicații în epurarea apei, *3*, 262
Zeoliți sintetici, obținerea pe germeni de cristalizare metalici, *11*, 920
Zeoliți, studii de rezonanță magnetică nucleară, *2*, 115
Zgură pe aliaje de aluminiu, flux de protecție pt. îndepărtarea sa. Brevet R.S.R., *4*, 319
Zinc, obținere electrolitică, *9—10*, 829
Zinc, schimbul de ioni pe site moleculare, *1*, 32

Index de cărți recenzate pe anul 1989

Alcoolul etilic carburant, *4*, 343
Biotehnologia și bioingineria, *8*, 716
Biotehnologiile: sfidare și promisiuni, *1*, 66
Catalize și catalizatori, principii și aplicații în tehnologia organică, *11*, 909
Chemometrie: un manual, *7*, 609
Chimia amidoximelor, *3*, 212
Chimia și biochimia presiunilor înalte, *5*, 435
Chimia combinațiilor organometalice, 7, 618
Chimia mediului înconjurător, *7*, 621
Chimia organică prin probleme, *11*, 864
Chimia pesticidelor, *7*, 627
Cibernetica și revoluția tehnico-științifică, *1*, 31
Combinații silicooxidice ale nemetalelor. Derivați ai fosforului, *11*, 919
Complecși moleculari ai polimerilor, *5*, 427
Culegere de probleme de chimie fizică, *1*, 54
Dicționar de biochimie, *12*, 982
Electroforeză, *11*, 875
Fractali cvasi-cristale, haos, noduri și mecanică cuantică algebrică, *3*, 216
Gazeificarea cărbunelui, *3*, 196
Introducere practică de laborator, *5*, 395
Matematică pentru chimiști — manual cu exemple, probleme și rezolvări *8*, 697
Mecanisme de acțiune a inhibitorilor — descompunători peroxidici, *7*, 639
Metode fizico-chimice de măsurare, *3*, 261
Molecule în fizică, chimie și biologie. III. Structura electronică și reactivitatea chimică, *9—10*, 774
Odorante și aromatizante — chimie, tehnologie, aplicații, *2*, 165
Pesticide, chimie, tehnologie, aplicații, *4*, 332
Reacții catalitice în fază lichidă, *4*, 337
Realizări și perspective în ingineria genetică, *2*, 100
Sensibilitatea sistemelor dinamice, *6*, 476
Siguranța în funcționare a utilajelor petrochimice, *4*, 292
Simularea și analiza rețelelor de gaze, *4*, 352
Sisteme fotografice moderne. Principii — procese — materiale, *3*, 267
Sisteme industriale de cristalizare, *2*, 152
Soluții practice în analiza cu microfasciculi, *5*, 445
Studii și cercetări de documentare, *9—10*, 807
Studiul structurii și sinteza peptidelor, *5*, 387
Termodinamica. O prezentare la nivel superior pentru chimiști și fizicieni *1*, 35
Valorificarea produșilor fotosintezei, *3*, 227

Rubrici permanente pe anul 1989

Biotehnologie: *1*, 82; *2*, 171; *3*, 268; *4*, 353; *5*, 461; *6*, 557; *7*, 650; *8*, 745; *9—10*, 840; *11*, 932; *12*, 1026
Brevete: *2*, 114; *3*, 236; *4*, 304; 319; *5*, 380, 391, 398, 414, 422, 450; *6*, 493, 498, 509, 524, 535, 538; *8*, 672, 719, 724; *9—10*, 780, 787, 795, 798, 816, 823, 828, 830; *11*, 883, 907, 916, 929, 931; *12*, 961, 969, 976, 996, 1014, 1012
Cronică: *2*, 119; *5*, 452; *7*, 572, 275, 580, 664; *9—10*, 803
Documentare: *1*, 84; *2*, 183; *3*, 279; *4*, 366; *5*, 463; *6*, 559; *7*, 654; *8*, 747; *9—10*, 842; *11*, 940; *12*, 1028
Indexuri: *1*, 93, 94, 96
Noutăți pe meridiane: *1*, 73; *2*, 173; *3*, 270; *4*, 355; *5*, 454; *6*, 547; *7*, 640; *8*, 738; *9—10*, 831; *11*, 932; *12*, 1018;
Recenzii: *1*, 31, 35, 54, 66; *2*, 100, 152, 165; *3*, 196, 212, 216, 227, 261, 267; *4*, 292, 332, 337, 343, 352; *5*, 387, 395, 427, 435, 445; *6*, 476; *7*, 609, 618, 621, 627, 639; *8*, 693, 697, 716; *9—10*, 774, 807; *11*, 866, 877, 897, 901; *12*, 982

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1990

LA PUBLICAŢIILE

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C.P. — Administraţia: Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 81 53 15 sau 15 68 99, int. 148, cont viramant: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

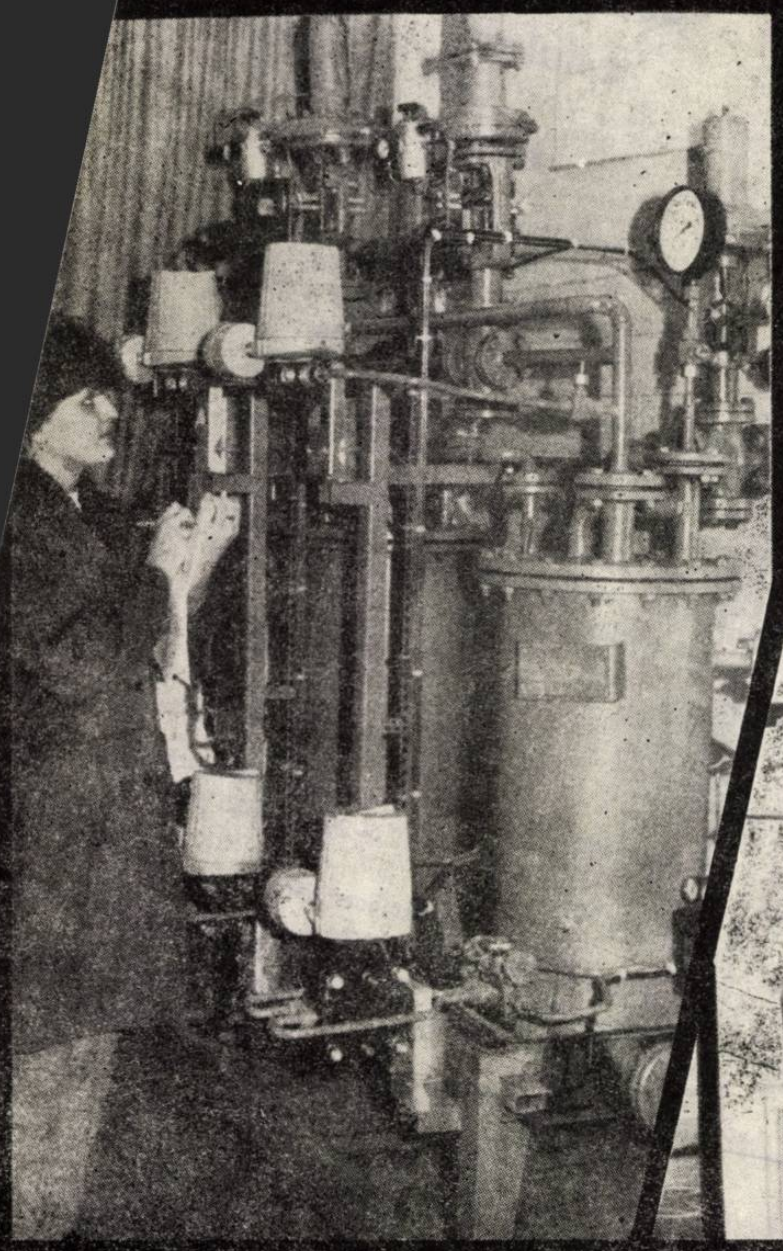
Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 132590, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

CENTRUL DE CERCETARI

RIMNICU VILCEA

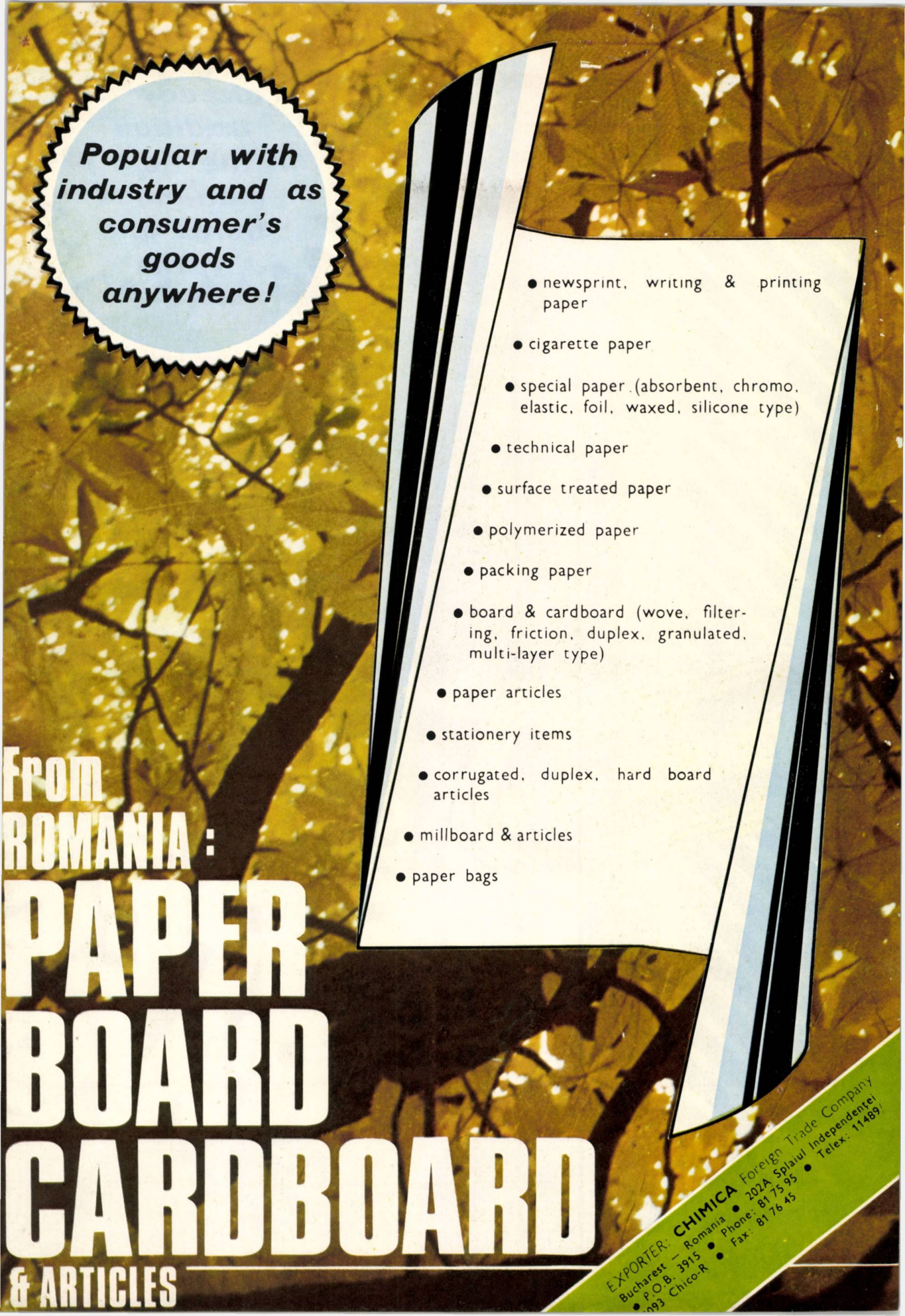
ATENȚIE !



CENTRUL DE CERCETĂRI RÎMNICU VÎLCEA

Organizează cursurile de instruire pentru utilizatori de calculatoare de proces (operatori tablonişti, electromecanici, ingineri tehnologi, proiectanţi).

Participanţii au la dispoziţie o instalaţie pilot experimentală condusă de calculator, care realizează simularea proceselor elementare din industria chimică.


Popular with industry and as consumer's goods anywhere!
• newsprint, writing & printing paper
• cigarette paper
• special paper (absorbent, chromo, elastic, foil, waxed, silicone type)
• technical paper
• surface treated paper
• polymerized paper
• packing paper
• board & cardboard (wove, filtering, friction, duplex, granulated, multi-layer type)
• paper articles
• stationery items
• corrugated, duplex, hard board articles
• millboard & articles
• paper bags
From ROMANIA:
PAPER
BOARD
CARDBOARD
& ARTICLES
EXPORTER: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest – Romania • 202A Splaiul Independenței
P.O.B. 3915 • Phone: 81 75 95 • Telex: 11489
093 Chico-R • Fax: 81 76 45

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company

Bucharest — Romania • 10 Republicii Blvd. • P.O.B.: 1-74
• Telephone: 15 60 51 15 60 52 • Telex: 11184 11697 Danex-R
• Fax: 16 79 47

Every woman is special, but she will always want a little something to keep her that way, or maybe improve her looks. We can help you with that "little something".

GEROVITAL® — contains natural active principles for effective cell revitalization

PELL·AMAR® — based on sapropelic mud extracts

BELLATRIX® — rich in active principles from plant extracts

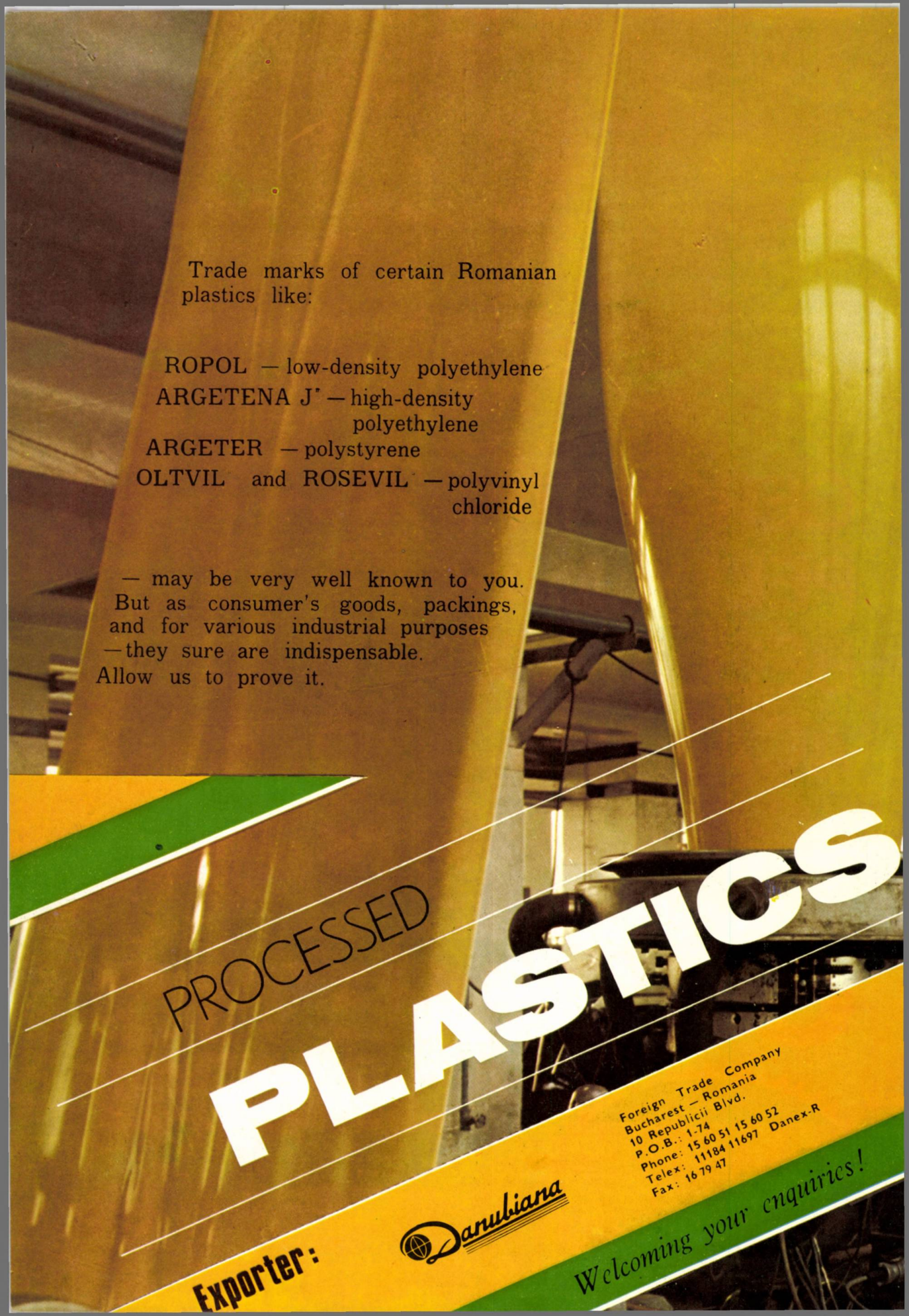
ACANTHA® — based on natural honey substances

Whatever their presentation (emulsion, lotion, tonic, cream, cleasing milk, etc), whatever your type of skin — choose and they will not fail you !

ORIGINAL COSMETIC LINES

— for beauty care and special treatments —

The exporter,
welcoming your enquiries, is:
CHIMICA Foreign Trade Company, Bucharest — Romania • 202A Splaiul Independenței • POB 3915 • Fax 81 76 45 • Telephone 81 75 95 • Telex 11489/10073 Chico-R


Trade marks of certain Romanian plastics like:
ROPOL — low-density polyethylene
ARGETENA J' — high-density polyethylene
ARGETER — polystyrene
OLTVIL and ROSEVIL — polyvinyl chloride
— may be very well known to you. But as consumer's goods, packings, and for various industrial purposes — they sure are indispensable. Allow us to prove it.
PROCESSED
PLASTICS
Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1-74
Phone: 15 60 51 15 60 52
Telex: 11184 11697 Danex-R
Fax: 16 79 47
Exporter:
Danubiana
Welcoming your enquiries!

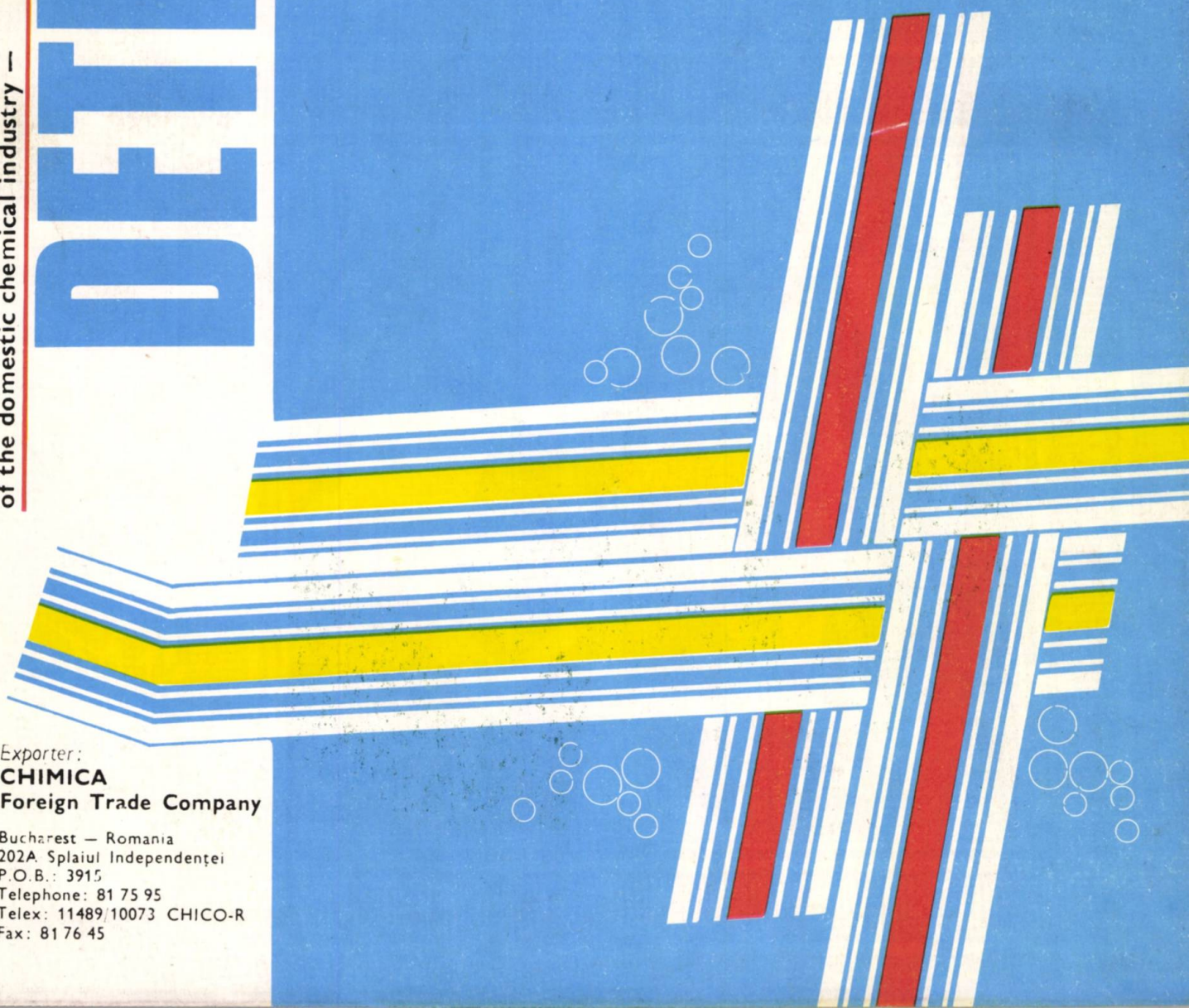
ROMANIAN DETERGENTS

— products of a developing branch of the domestic chemical industry —

Wash your laundry spotless clean!

Our detergents, in a large assortment, meet various household necessities:

- pre-washing detergents
- controlled foaming detergents for automatic washing machines
- detergents for vat washing machines
- detergents for fine underwear washing
- multipurpose detergents



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 CHICO-R
Fax: 81 76 45

VARNISH
LAQUER
PAINT

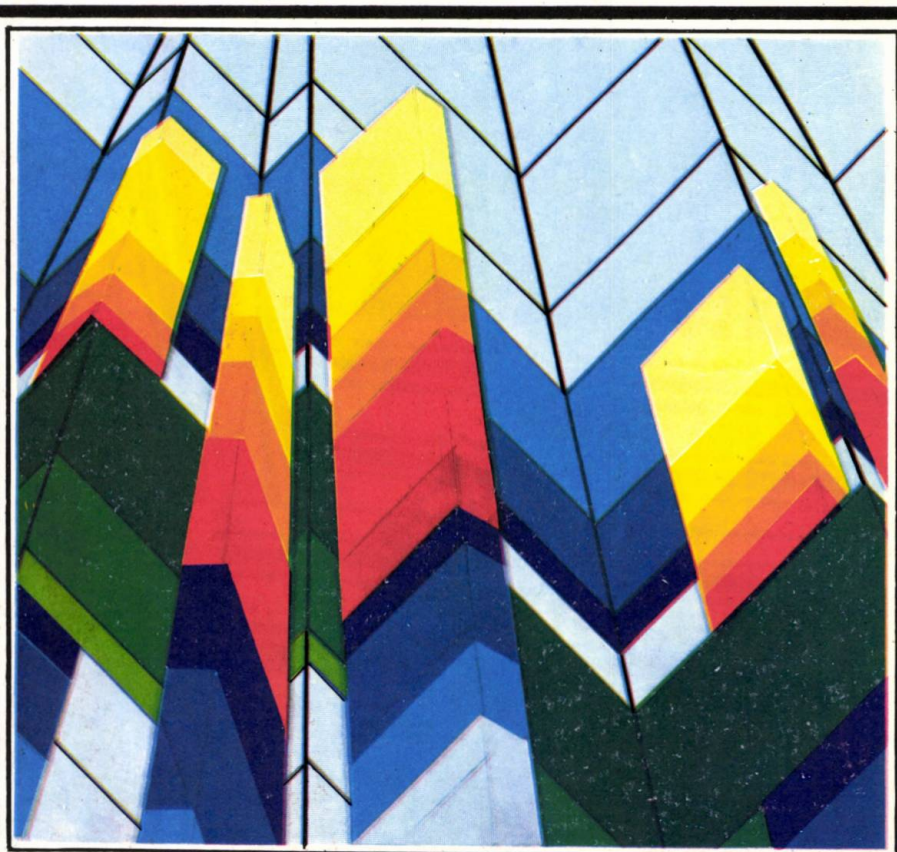
equals showy, enduring, fast results

for anticorrosive protection, waterproof resistance, finishing, polishing of metal, wood or other surfaces.

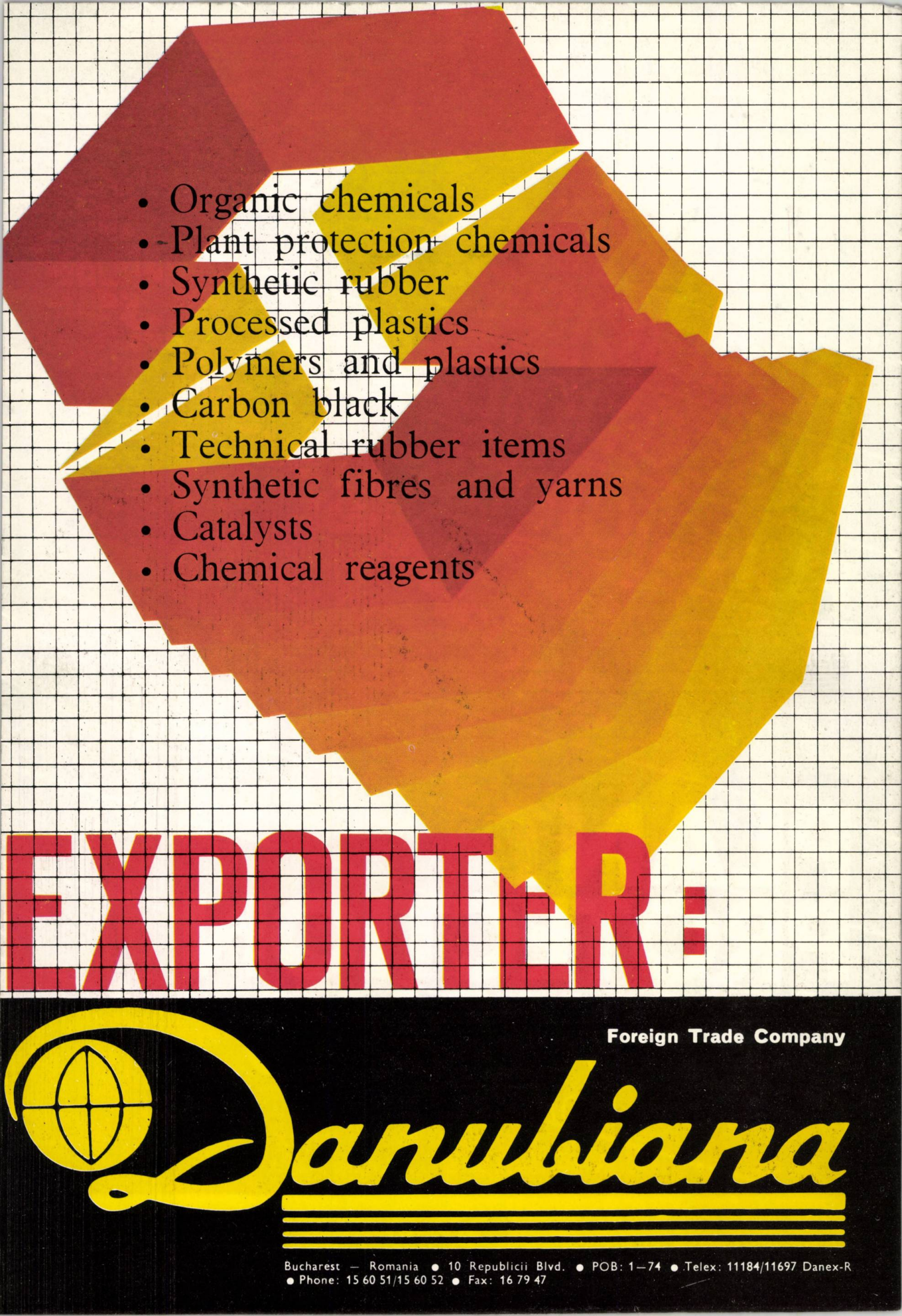
A wide range in many colours: paint
lacquer
varnish
enamel
filler
primer

Air or stove-drying products for industry, construction, household road-marking — manufactured by the Romanian chemistry.

Exporter: CHIMICA Foreign Trade Company
Bucharest — Romania
202A Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 81 75 95
Telex: 11489/10073 Chico-R
Fax: 81 76 45



Chimica

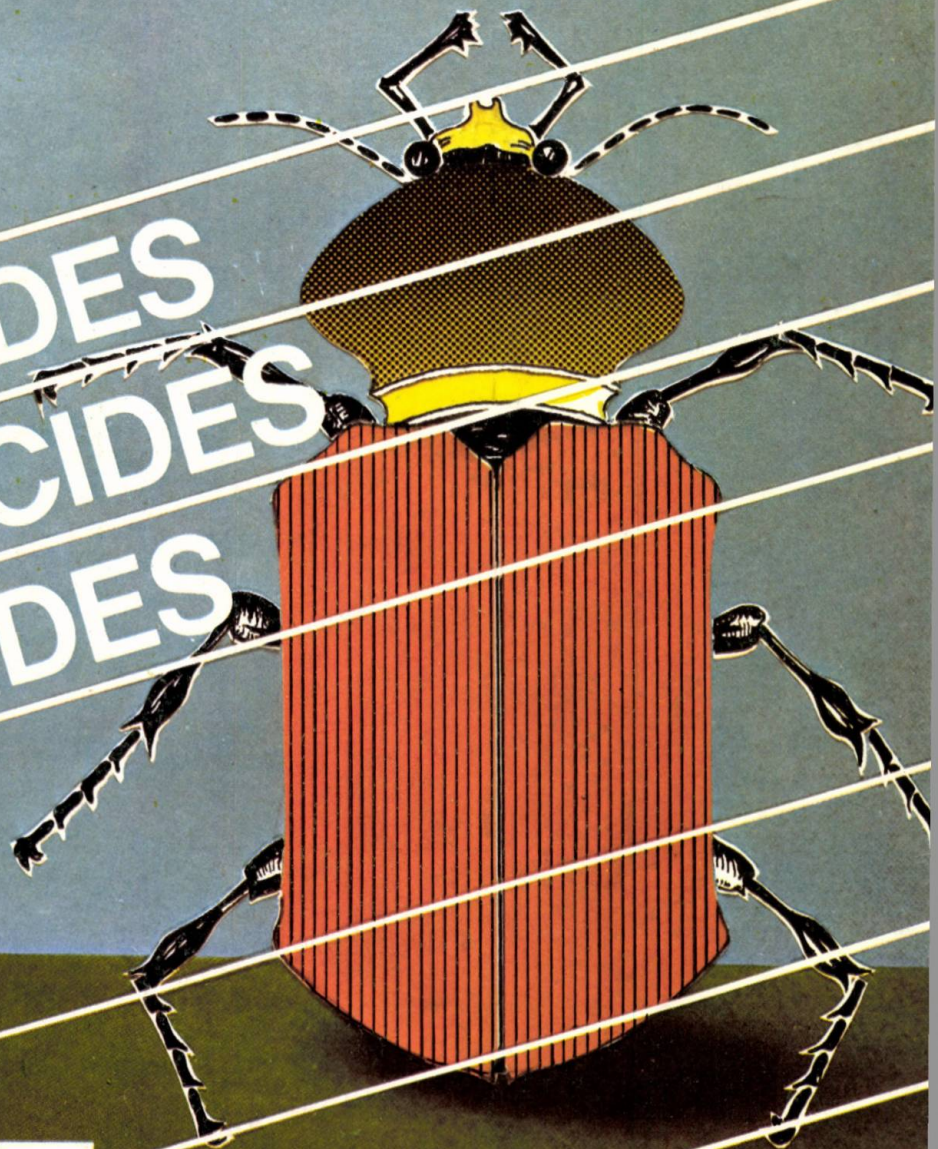


Foreign Trade Company

Danubiana

Bucharest — Romania • 10 Republicii Blvd. • POB: 1—74 • Telex: 11184/11697 Danex-R
• Phone: 15 60 51/15 60 52 • Fax: 16 79 47

Our pesticides help
nature work in your benefit!



HERBICIDES
INSECTICIDES
FUNGICIDES

PLANT PROTECTION CHEMICALS

produced in ROMANIA

THE EXPORTER — AT YOUR SERVICE —

Danubiana
Foreign Trade Comp.

Bucharest — Romania
10 Republicii Blvd.
P.O.B.: 1—74
Telephone: 15 60 51/15 60 52
Telex: 11184/11697 Danex-R
Fax: 16 79 47

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world-wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

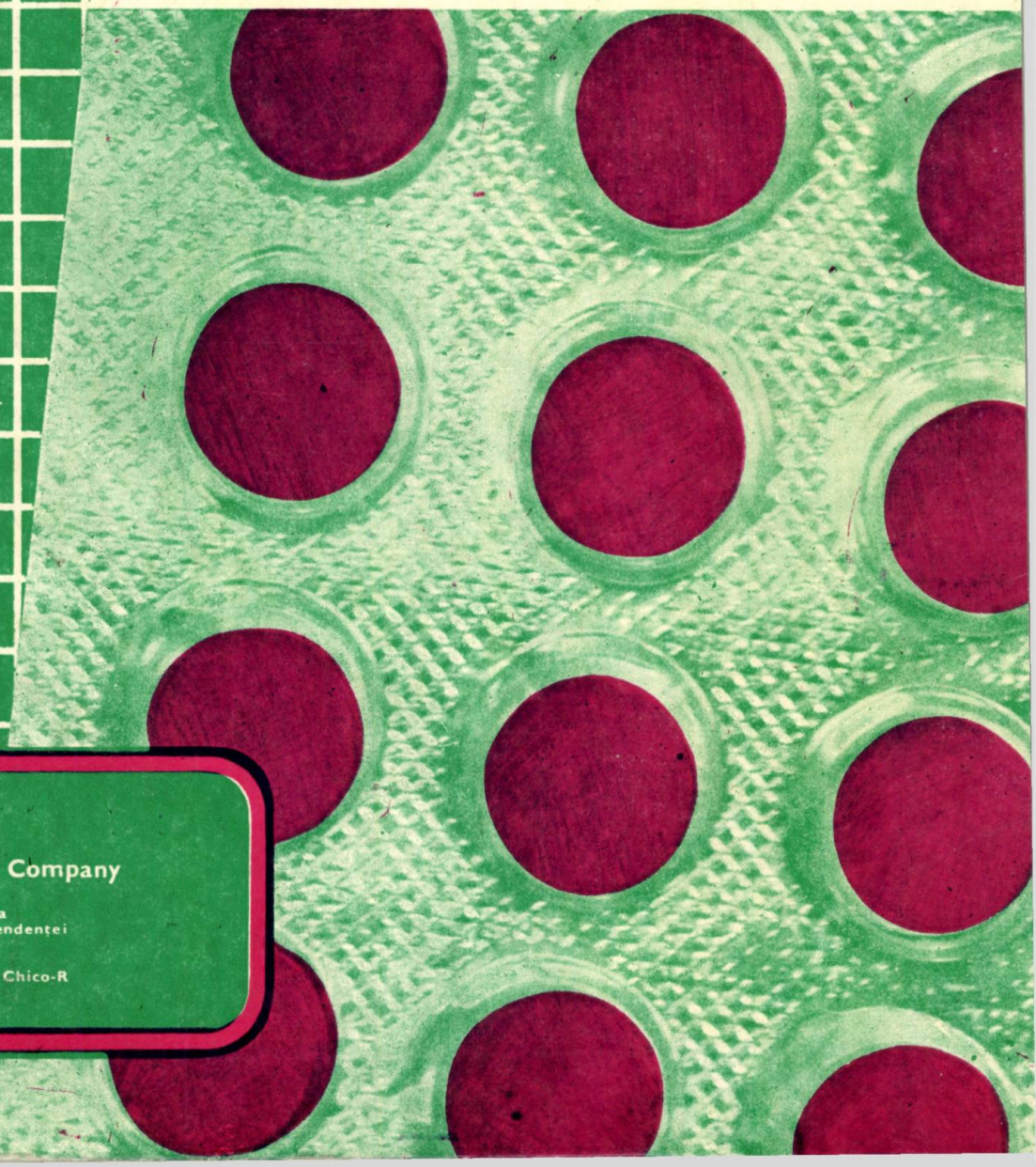
Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN VORLD-WID

1990 AUG 0 31

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

2.90

REVISTA DE CHIMIE

E 1446

R 1990 -04- 27

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

București
România

februarie 1990
vol. 40 — pag. 109 — 204
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (2)—109—204 (1990)

Our "family" is large; we have friends everywhere — but this is only natural because one never can do without us!

TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

Industry-Agriculture-Cars

car items • profiled & pressed gaskets, joints & joint packings, O-rings, sleeves, fittings, pipes, tubes, slabs • technical sheets & plates • automobile floor-mats • low-, medium & high-pressure hoses • cone & drive belts • conveyer belts • and others of the "family"

Not only common sense teaches us small things may solve big problems — technical rubber articles do, too!

For info please address to:

Danubiana

DANUBIANA Foreign Trade Company
Bucharest-Romania • 10, Republicii Blvd. • Phone: 15 60 51/15 60 52
• Telex: 11184/11697 Danex-R • P.O.B.: 1—74 • Fax: 167947

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

Februarie 1990
vol. 41, pag. 109 — 204
Chem. Abs.:
RCBUAU 41 (2) 109—204 (1990)

2

B. OLTEANU
Probleme actuale în prelucrarea ţiţeiului. I. Situaţia producţiei de ţiţei, a rezervelor mondiale şi evoluţia cererilor de produse petroliere 113

O. MAIOR şi A. NICOLAE
Formilarea guaiacolului 119

I. POPOVICI, M. I. LAZĂR, D. LAZĂR, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ şi D. RĂILEANU
Caracterizarea fizico-chimică a unor derivaţi solubili de rutozid 125

R. M. ION, L. TEODORESCU, C. MANDRAVEL, E. VOLANSKI şi M. HILLEBRAND
Degradarea fotosensibilizatorilor porfirinici utilizaţi la conversia energiei solare în energie chimică 129

A. PĂTRUŢ, G. MARCU şi A. BOTAR
Heteropolianioni transportori de dioxigen. III. Fixarea dioxigenului 134

A. RUSSU, S. OPREA, M. IOSIFESCU, A. GEORGESCU şi M. VARGA
Studiul modificărilor structurale ocazionate de rehidratarea unor alumine precalcinate. I 138

C. HAGIU şi R. DIACONESCU
Studiul posibilităţilor de obţinere a azotatului de amoniu direct din oxizi de azot. I 144

G. NECHIFOR, G. POPESCU şi B. ALBU
Membrane în procesele de separare. II. Ultrafiltrarea 150

A. PAVEL
O concepţie generală privind siguranţa anticolaps a aparatelor tehnologice chimice şi petrochimice 155

G. IJAC, G. CEPOIU, M. BEŞA, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ şi V. MUNCACIU
Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii în funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. II 159

R. VLĂDUŢESCU
Aspecte ale exploatării unei instalaţii de demineralizare a apei echipată cu răşini schimbătoare de ioni de tip Vionit 165

D. CONSTANTINESCU, Ş. TEODORU, V. DIACONESCU şi M. RĂDULESCU
Coroziunea aliajului zyrcaloi-4 în medii slab acide 169

E. NEGOESCU, M. NIŢĂ, G. CHIRIAC şi M. BOTEA
Caracterizarea polietilenglicolilor indigeni cu masa moleculară 200, 400, 600 prin cromatografie pe strat subţire şi cromatografie de gaze 173

V. DUMITRESCU şi N. DUMITRESCU
Studiul spectrometric al reacţiei zincului în sistem ternar 178

Biotehnologie 191 • Brevete 149, 158, 164 • Cronică 112, 194 • Documentare 194 • Noutăţi pe meridiane 183
Recenzii 124, 128, 137, 143

CONTENTS

B. OLTEANU

Up-to-date Problems in Crude Processing. Present State of Crude Production, of Worldwide Reserves and Progress of Petroleum Products Demand 113

O. MAIOR, A. NICOLAE

Guaiacol Formylation 119

I. POPOVICI, M. I. LAZĂR, D. LAZĂR, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ, D. RĂILEANU

Physicochemical Characterization of Soluble Rutoside Derivatives 125

R. M. ION, L. TEODORESCU, C. MANDRAVEL, E. VOLANSKI, M. HILLEBRAND

Degradation of Porphyrin Photosensitizers Used for the Conversion of Solar Energy into Chemical Energy 129

A. PĂTRUŢ, G. MARCU, A. BOTAR

Dioxygen Carrying Heteropolyanions. IV. Dioxygen Fixation 134

A. RUSSU, S. OPREA, M. IOSIFESCU, A. GEORGESCU, M. VARGA

Study of Structural Changes Determined by Rehydration of Pre-calcined Aluminas. I 138

C. HAGIU, E. DIACONESCU

Study of the Obtaining of Ammonia Nitrate Directly from Nitrogen Oxides 144

G. NECHIFOR, G. POPESCU, B. ALBU

Membranes in Separation Processes. II. Ultrafiltration 150

A. PAVEL

General Outlook on the Anticollaps Safety of Chemical and Petrochemical Devices 155

G. IJAC, G. CEPOIU, M. BEŞA, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, V. MUNCACIU

Possibilities of Improving the Operating Stability ot the Electric Drive Systems for Continuous Processes at Short Disturbances of the Supply Voltage. II 159

R. VLĂDUŢESCU

Operation Aspects of a Water Demineralization Plant with Vionit-type Ion Exchange Resins 165

D. CONSTANTINESCU, Ş. TEODORU, V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU

Zircalloy-4 Corrosion in Slightly Acid Media 169

E. NEGOESCU, M. NIŢĂ, G. CHIRIAC, M. BOTEA

Characterization of Indigenous Polyethyleneglycols with 200, 400, 600 Molecular Mass by Thin Layer and Gas Chromatography 173

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU

Spectrometric Study of Ternary System Zinc Reaction 178

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

Б. ОЛТЯНУ

Актуальные вопросы переработки нефти. Состояние производства нефти, мировых запасов и эволюция спроса на нефтяные продукты 113

О. МАИОР, А. НИКОЛАЕ

Формилирование гваякола 119

И. ПОПОВИЧ, М. И. ЛАЗЭР, Д. ЛАЗЭР, А. МИХЭЕСКУ, М. ТАШКЭ, Д. РЭИЛЯНУ

Установление физико-химических характеристик некоторых растворимых производных рутозида 125

Р. М. ИОН, Л. ТЕОДОРЕСКУ, К. МАНДРАВЕЛ, Э. ВОЛАНСКИ, М. ХИЛЛЕБРАНД

Деградация порфириновых фотосенсибилизаторов используемых при превращении солнечной энергии в химическую энергию 129

А. ПЭТРУЦ, Г. МАРКУ, А. БОТАР

Гетерополианионы переносчики дикислорода. IV. Фиксирование дикислорода 134

А. РУССУ, С. ОПРЯ, М. ИОСИФЕСКУ, А. ДЖОРДЖЕСКУ, М. ВАРГА

Изучение структурных видоизменений вызываемых повторной гидратацией некоторых предварительно прокалённых оксидов алюминия. I 138

К. ХАДЖИУ, Р. ДЯКОНЕСКУ

Изучение возможностей получения азотата аммония непосредственно из оксидов азота 144

Г. НЕКИФОР, Г. ПОПЕСКУ, Б. АЛБУ

Мембраны в процессах разделения. II. Ультрафильтрация 150

А. ПАВЕЛ

Общая концепция противоколлапсной надёжности химических и нефтехимических технологических аппаратов 155

Г. ИЖАК, Г. ЧЕПОЮ, М. БЕША, Д. М. ПОТЛОГ, В. РУДЖИНЭ, В. МУНКАЧУ

Возможности улучшения стабильности работы систем электрического задействования для непрерывных технологических процессов при кратковременных нарушениях питающего напряжения. II 159

Р. ВЛЭДУЦЕСКУ

Аспекты эксплуатации установки для деминерализации воды, оснащённой ионообменными смолами типа Вионит 165

Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, Ш. ТЕОДОРУ, В. ДЯКОНЕСКУ, М. М. РЭДУЛЕСКУ

Коррозия сплава циркалой-4 в слабокислых средах 169

Э. НЕГОЕСКУ, М. НИЦЭ, Г. КИРИАК, М. БОТЯ

Установление характеристик отечественных полиэтиленгликолей с молекулярной массой 200, 400, 600 при помощи тонкослойной и газовой хроматографии 173

В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ

Спектрометрическое изучение реакции цинка в тройной системе 178

Желающие вступить в переписку авторами могут обращаться последующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

B. OLTEANU
Gegenwärtige Probleme in der Verarbeitung von Erdöl. Die Lage der Erdölförderung der Weltvorräte und die Entwicklung der Nachfrage nach Erdölprodukten 113

O. MAIOR, A. NICOLAE
Formilierung von Guayakol 119

I. POPOVICI, M. I. LAZĂR, D. LAZĂR, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ, D. RĂILEANU
Physikalisch-chemische Charakterisierung einiger löslicher Rutosidderivate 125

R. M. ION, L. TEODORESCU, C. MANDRAVEL, E. VOLANSKI, M. HILLEBRAND
Abbau der bei der Umsetzung von Sonnenenergie zu chemischer Energie angewendeten Porphyrin-Fotosensibilisatoren 129

A. PĂTRUŢ, G. MARCU, A. BOTAR
Disauerstofftragende Heteropolyanione. IV. Fixierung von Disauerstoff 134

A. RUSSU, S. OPREA, M. IOSIFESCU, A. GEORGESCU, M. VARGA
Untersuchung der von der Rehydratierung der vorkalzinierten Tonerden bewirkten Strukturveränderungen. I 138

C. HAGIU, R. DIACONESCU
Untersuchung der Herstellungsmöglichkeiten von Ammoniumnitrat direkt aus Stickstoffoxyden 144

G. NECHIFOR, G. POPESCU, B. ALBU
Membrane für Trennprozesse. II. Ultrafiltration 150

A. PAVEL
Ein allgemeines Konzept über die Antikolapssicherheit der chemischen und petrochemischen Prozessgeräte 155

G. IJAC, G. CEPOIU, M. BEŞA, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, V. MUNCACIU
Verbesserungsmöglichkeiten der Betriebsstabilität der Systeme der elektrischen Antriebe für kontinuierliche technische Verfahren bei kurzzeitigen Schwankungen der Netzspannung. II 159

R. VLĂDUŢESCU
Betrachtungen über den Betrieb einer mit Ionenaustauschharzen von Vionit-typ ausgerüsteten Wasserentmineralisierungsanlage 165

D. CONSTANTINESCU, Ş. TEODORU, V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU
Korrosion der Zyrcaloi-4—Legierung in schwach saueren Medien 169

E. NEGOESCU, M. NIŢĂ, G. CHIRIAC, M. BOTEA
Charakterisierung der herkömmlichen Polyethylenglykole mit einer Molekularmasse von 200, 400, 600 durch Dünnschicht- und Gaschromatographie 173

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Spektrometrische Untersuchung der Reaktion von Zink im ternären System 178

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

B. OLTEANU
Problèmes actuels au traitement de l'huile. Situation de la production, de l'huile, des réserves mondiales et de l'évolution des demandes de produits pétroliers 113

O. MAIOR, A. NICOLAE
Formilation du gaiacol 119

I. POPOVICI, M. I. LAZĂR, D. LAZĂR, A. MIHĂESCU, M. TAŞCĂ, D. RĂILEANU
Caractérisation physico-chimique de quelques dérivés solubles de ruthosyde 125

R. M. ION, L. TEODORESCU, C. MANDRAVEL, E. VOLANSKI, M. HILLEBRAND
Dégradation des photosensibilisateurs porphyriniques utilisés à la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique 129

A. PĂTRUŢ, G. MARCU, A. BOTAR
Hétéropolyanions transporteurs de dioxygène. III. Fixation du dioxygène 134

A. RUSSU, S. OPREA, M. IOSIFESCU, A. GEORGESCU, M. VARGA
Etude des modifications structurales dûes à la réhydratation de quelques alumines précalcinées 138

C. HAGIU, R. DIACONESCU
Recherche des possibilités d'obtention de l'azotate d'ammonium directement des oxydes d'azote I 144

G. NECHIFOR, G. POPESCU, B. ALBU
Membranes aux processus de séparation. II. Ultrafiltration 150

A. PAVEL
Une conception générale concernant la sécurité anticollapsus des appareils technologiques chimiques et pétrochimiques 155

G. IJAC, G. CEPOIU, M. BEŞA, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, V. MUNCACIU
Possibilités d'amélioration de la stabilité de fonctionnnement des systèmes de mises en mouvement électriques pour les processus technologiques continus, à de brèves perturbations de la tensions d'alimentation. II 159

R. VLĂDUŢESCU
Aspects de l'exploitation d'une installation de deminéralisation de l'eau, équipée par résines échangeuses d'ions de type Vionit 165

D. CONSTANTINESCU, Ş. TEODORU, V. DIACONESCU, M. RĂDULESCU
Corrosion de l'alliage zyrcaloi-4- en milieux faibles acides 169

E. NEGOESCU, M. NIŢĂ, G. CHIRIAC, M. BOTEA
Caractérisation des polyéthylèneglycols indigènes à masse moléculaire 200, 400, 600 par chromatographie à couche mince et chromatographie de gas 173

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Etude spectrométrique de la réaction du zinc en système ternaire 178

Les personnes désirant de mettre encontact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

cronică

Al III-lea Simpozion de chimia coloizilor și suprafețelor

Între 12 și 14 septembrie 1989 s-a desfășurat la Universitatea din Timișoara, cu participare internațională, cel de-al III-lea Simpozion de chimia coloizilor și suprafețelor.

Lucrările s-au desfășurat în patru secțiuni: fenomene interfaciale; sisteme disperse; membrane tehnologice și biologice; substanțe tensioactive — sisteme coloidale în procese tehnologice, precum și o sesiune poster. S-a evidențiat legătura indisolubilă dintre cercetare-învățămînt-producție, simpozionul reunind cercetători, ingineri, cadre didactice, specialiști care lucrează în domenii diverse dar care se ocupă de studiul sistemelor și fenomenelor specifice chimiei coloidale.

Este unanim recunoscută dezvoltarea uriașă pe care această disciplină de graniță a cunoscut-o în ultimele decenii, diversificarea și gama largă de aspecte teoretice și aplicații practice cu care este confruntată astăzi chimia substanțelor cu proprietăți tensioactive. Aproape că nu există domeniu de activitate, științific sau tehnologic, în care să nu fie implicată această clasă specifică de substanțe, începînd cu procesele de polimerizare în emulsie, flotația minereurilor, industria de lacuri și vopsele, farmaceutică, cosmetică, industria pielăriei, constructoare de mașini, în protecția anticorosivă, purificarea apelor, procesele de foraj și extracția țițeiului etc. și pînă la studiul fenomenelor sau sistemelor-model pentru biochimia celulară sau știința aerospațială. Problemele abordate sînt deosebit de variate, dar au comună metodologia de lucru și baza științifică.

Lucrările prezentate au evidențiat o parte din realizările cercetării românești în domeniul coloizilor și suprafețelor, implicațiile lor asupra dezvoltării tehnologice, precum și aplicațiile acestor sisteme. Astfel, în prima conferință plenară susținută de dr. Rodica Stoica, s-a prezentat unul dintre domeniile importante de utilizare a substanțelor tensioactive, și anume sectorul materialelor peliculogene, care cuprinde industria de lacuri, cerneluri, vopsele, adezivi și diverse protecții anticorosive. Celelalte conferințe plenare au fost susținute de invitați de peste hotare, personalități științifice recunoscute, care au prezentat noutăți pe teme de importanță majoră, și anume: Jean Charpin, de la Comisariatul de Energie Atomică—CEN/SACLAY, Franța, a făcut o expunere generală asupra membranelor anorganice pentru micro- și ultrafiltrare, descriind conceptul de barieră anorganică compozită, trecînd în revistă diferitele tipuri de membrane anorganice cunoscute în prezent, metodele de caracterizare și avantajele pe care acestea le prezintă; Allan Cadenhead, profesor la Universitatea Buffalo, S.U.A., principal investigator pentru NASA în programul Apollo, membru în comitetul de redacție al revistei Journal of Colloid and Interface Science și al revistei Adsorption Science and Technology, a examinat natura diverselor stări fizice manifestate de filme mono-moleculare instabile la interfața aer/apă pentru un larg interval de molecule amfipatice mono- și bicomponente, acordînd o atenție deosebită stărilor denumite lichid-extinse și lichid-condensate; Dr. Shuji Saito de la Momotani Juntenkan, Osaka-Japonia, directorul departamentului de cercetare al acestei firme, cunoscut prin lucrările sale privind interacțiunea polimerilor cu substanțele tensioactive, inclusiv diversele aspecte aplicative ale acestor sisteme în cosmetică, a conferențiat despre proprietățile de solubilizare a soluțiilor de compuși tensioactivi neionici în prezența unui acid polimeric; Dr. Alexander L. Ievlev de la Institutul de Sinteze Petrochimice—Moscova a încheiat seria conferințelor plenare prezentînd metodele de determinare a parametrilor permeației gazoase și de predicție a proprietăților sistemelor polimerice dispersate.

În secțiuni, au fost prezentate 160 de lucrări, elaborate de peste 300 de autori, acoperind arii largi ale domeniului chimiei coloizilor și suprafețelor, cum ar fi: domeniul *fenomenelor interfaciale*, reprezentat de școala de chimie fizică de la Universitatea din Cluj-Napoca, cu cercetări asupra efectului Marangoni, al adsorbției substanțelor tensioactive la interfața lichid/lichid sau studiul monostraturilor de lecitină la interfața aer/apă. S-au distins, de asemenea, o serie de lucrări privind: studiul RES al micelelor inverse de nonilfenoletoxilat, efectul tensidelor asupra electroreducerii acrilonitrilului, studiul tensiunilor interfaciale în sistemele destinate creșterii factorului final de recuperare a țițeiului, precum și lucrări din domeniul catalizei, cu referire la caracterizarea superficial-activă a unor noi catalizatori de transfer interfazic și utilizarea în procese de interfață. În secțiunea dedicată *sistemelor disperse* s-au comunicat lucrări interesante, atît din punct de vedere teoretic, cît și practic, privind: structura și modelele de agregare ale substanțelor tensioactive neionice, micelizarea amestecurilor de compuși cationici și neionici, studiul spectrofotometric al soluțiilor de alchilfenoletoxilați sau al unei clase noi de glime, sisteme disperse complexe cu aplicații la formarea peliculelor prin electrodepunere sau prepararea dispersiilor în prezența substanțelor tensioactive, cu reducerea substanțială a consumului de energie.

Lucrările prezentate în *secțiunea membranelor* — subsecțiunea membrane tehnologice, au evidențiat eforturile colectivelor de cercetare care lucrează în acest domeniu și progresele obținute în direcția preparării și caracterizării membranelor polimerice asimetrice și testarea eficienței acestora în micro- și ultrafiltrare, precum și a membranelor lichide. S-a observat necesitatea dezvoltării cercetărilor în direcția membranelor schimbătoare de ioni. În subsecțiunea membrane biologice s-au prezentat lucrări de o certă valoare științifică care contribuie la elucidarea mecanismelor moleculare ale interacțiunii procainei cu membranele de acid stearic sau acțiunea anestezicelor locale asupra diferitelor tipuri de membrane (filme monomoleculare, liposomi, membrane mitocondriale sau diverse epitelii). De subliniat, atît contribuțiile teoretice, cît și aplicațiile practice, deosebit de importante pentru medicină și industria farmaceutică.

Lucrările secțiunii a IV-a cu un puternic caracter aplicativ, au fost axate pe obținerea de noi tipuri de emulgatori, de agenți de antistatizare, de inhibitori de coroziune și pe valorificarea superioară a materiilor prime secundare. S-au dezbătut probleme legate de tehnologiile de obținere a claselor reprezentative de substanțe tensioactive și aplicațiile lor directe sau în sisteme coloidale în diverse domenii industriale, evidențiindu-se legătura concretă existentă între cercetare și producție. *Secțiunea poster*, a cuprins lucrări cu o largă arie de fenomene și procese specifice domeniului, evidențiindu-se atît prin modul de prezentare, cît și prin conținutul bogat științific, ceea ce a permis discuții interesante și stabilirea de colaborări în viitor.

Lucrările au fost urmărite cu atenție de participanți, discuțiile reliefînd calitatea lor și schimbul util de informații care creează premisa aplicării imediate sau în viitor, în diferite ramuri industriale. S-au confruntat modalitățile de implementare în practică a unor tehnologii și metodologii, și au devenit cunoscute, la nivel național, problemele de mare actualitate în domeniul coloizilor și suprafețelor.

GEORGETA POPESCU

BUJOR OLTEANU

Probleme actuale în prelucrarea țițeiului

I. Situația producției de țiței, a rezervelor mondiale și evoluția cererilor de produse petroliere

C.Z.: 665.5

Se prezintă modificările înregistrate în producția și consumul mondial de țiței, precum și evoluția cererilor de produse petroliere pînă în primul deceniu al secolului XXI. Pentru satisfacerea cererilor de produse petroliere se întrevăd măsuri de creștere a randamentelor la produsele albe în detrimentul produselor reziduale prin modernizarea instalațiilor și tehnologiilor. Sînt menționate modificările calitative ce se impun a fi realizate din considerente tehnico-economice și ecologice. Prin aplicarea măsurilor stabilite pentru modernizarea instalațiilor și tehnologiilor din rafinăriile de petrol din țara noastră se vor asigura condițiile necesare satisfacerii noilor cerințe de calitate ale produselor petroliere.

The changes in the worlwide crude production and consumption and the progress of the petroleum products demand until the first decade of the year 2,000 are presented. In order to cope with the demand of petroleum products, steps are likely to be taken for the increase of the yields of white products to the disadvantage of the bottom products by the revamping of the plants and the modernization of the methods. The qualitative changes which ought to be achieved out of technical, economic and ecological reasons are mentioned. By the application of the necessary modernization steps in the crude refineries in our country, the premises for coping with the new claims for high grade petroleum products are established.

Изложены изменения, отмеченные в мировом производстве и потреблении нефти, а также развитие спроса на нефтяные продукты до первого десятилетия XXI века. Для удовлетворения спроса на нефтяные продукты предусматриваются меры по повышению выходов светлых продуктов за счёт остаточных продуктов путём модернизации установок и технологий. Упомянуты качественные изменения осуществление которых необходимо по технико-экономическим и экологическим соображениям. Путём применения установленных мер по модернизации установок и технологий на нефтеперегонных заводах в нашей стране будут обеспечены условия необходимые для удовлетворения новых качественных характеристик нефтяных продуктов.

1. Situația producției de țiței, a rezervelor și prognoza ofertei de energie

Ca urmare a majorării prețurilor țițeiurilor și a reducerii rezervelor de țițeiuri ușoare, în anii 1980—1985 a avut loc un declin al producției de țiței, concomitent cu reducerea consumului de produse petroliere.

În figurile 1 și 2 se prezintă modificările care s-au înregistrat în producția și consumul mondial de țiței și prognoza pînă în anul 1995 [1]. Cantitatea totală de țiței prelucrat în anul 1988 a fost de 3 043,6 mil. t [2].

Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

Rezervele mondiale de țiței sînt evaluate la circa 300 mrd. t, repartizate pe zone geografice conform figurii 3 [1].

Există rezerve incomplet descoperite, în primul rînd, în zonele polare (se estimează circa 50—100 mrd. t) și în șisturi bituminoase circa 50 mrd. t. Anual, se descoperă rezerve noi în proporție de aproximativ 1%.

Rezervele cunoscute, la nivelul consumurilor prognozate și factorul mediu de recuperare de circa 32%, acoperă consumul pentru aproximativ 32 de ani. În condițiile aplicării de noi tehnologii de extracție, care să ducă la creșterea gradului de recuperare, durata de acoperire a consumului de țiței la nivelul actual de extracție va crește.

Măsurile de folosire rațională a țițeiului vor constitui, în continuare, o problemă prioritară

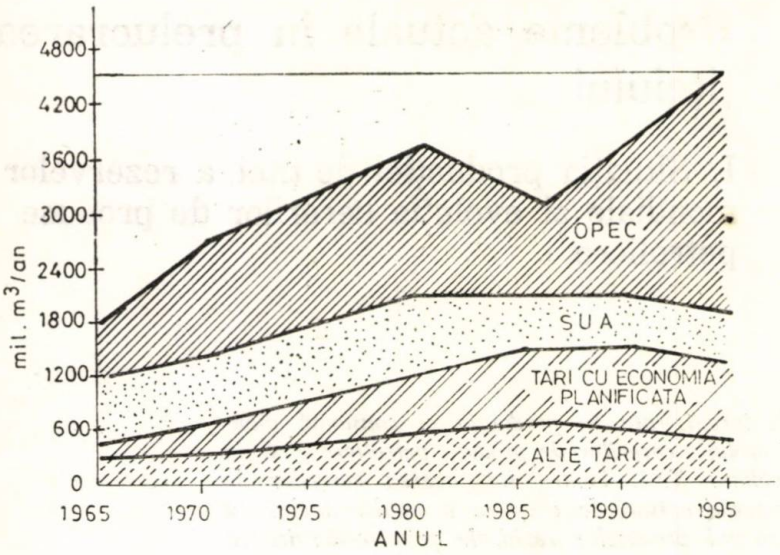


Fig. 1. Producţia mondială de ţiţei [1].

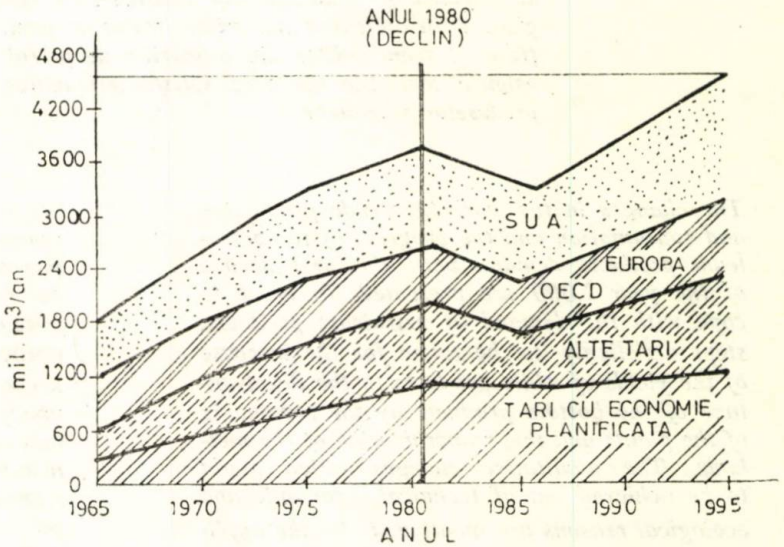


Fig. 2. Consumul mondial de ţiţei [1].

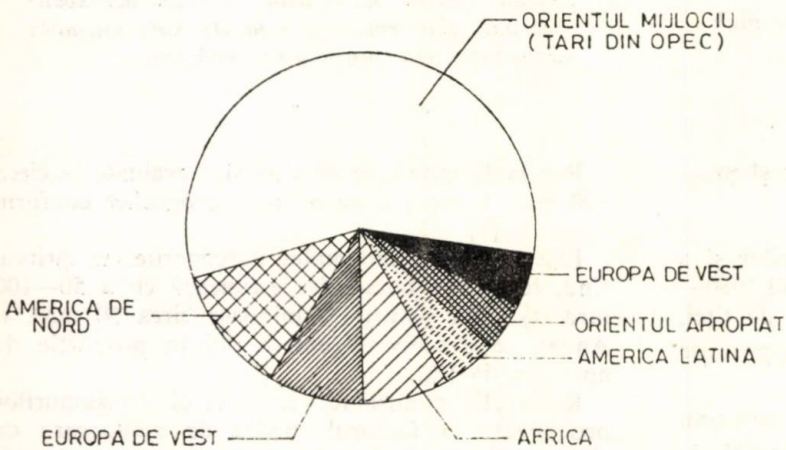


Fig. 3. Resursele mondiale de ţiţei în 1986.

pentru întreaga lume, ceea ce va duce la modificări ale ofertei de energie în următoarele decenii.

După cum rezultă din tabelul 1, pînă în anul 2000, ponderea ţiţeiului în balanţa energetică se va reduce la circa 26% urmînd ca, prin surse neconvenţionale, să se acopere necesarul de energie în aceeaşi proporţie [3].

Ca urmare a creşterii preţurilor ţiţeiului, rafinăriile cu grad redus de valorificare, care produceau cantităţi mari de păcură, au devenit necompe-

Tabelul 1

PROGNOZA OFERTEI DE ENERGIE ÎN LUME [3]

Tipul de energie	1980		2000	
	exajouli	%	exajouli	%
Țiței	133	38	113	26
Cărbune	82	24	105	24
Gaze naturale	61	18	79	18
Energie nucleară	8	2	23	5
Surse neconvenționale	63	18	113	26

1 exajoule = 10^{18} joule
1 joule = 0,238846 cal

titive. Din aceste considerente, a fost dezafectate un număr important de rafinării, iar capacitățile de prelucrare ale țițeiului, care totalizau în 1988 3 846 mil. t/an, au fost utilizate numai în proporție de 77%.

2. Evoluția cererilor de produse petroliere

Cererile de produse petroliere înregistrează creșteri la fracțiile ușoare și reduceri la produsele reziduale.

Modificările care au intervenit în cererile de produse petroliere și în prognozele pînă în anul 1995, efectuate pentru Statele Unite și Europa de vest, inclusiv Iugoslavia, Grecia și Turcia sînt prezentate în figurile 4 și 5 [4].

Structura cererii de produse petroliere în Europa de vest, în perioada 1985—2010 este prezentată în tabelul 2 [5].

A. *Nafta.* Cererea pentru nafta se prevede să crească pentru a satisface necesitățile de produse petrochimice.

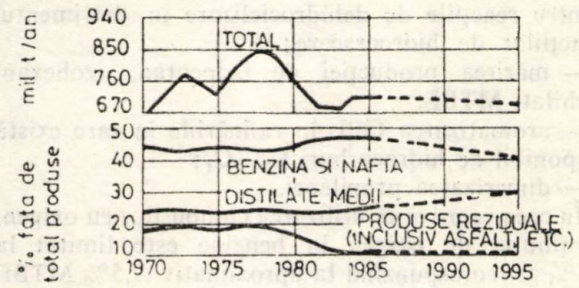


Fig. 4. Cererea de produse petroliere în Statele Unite [4].

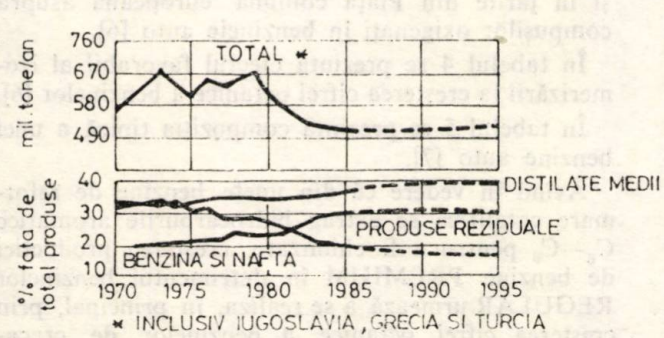


Fig. 5. Cererea de produse petroliere în Europa de vest [4].

Tabelul 2

STRUCTURA CERERII DE PRODUSE PETROLIERE ÎN EUROPA DE VEST, % [5]

	1985	1987	1990	1995	2000	2010
GPL, nafta, benzină	28,4	29,6	29,9	31,0	32,1	33,6
Combustibil reactor, petrol, motorină	41,1	41,0	41,3	42,5	42,6	42,2
Combustibil greu*	20,7	19,2	18,4	15,9	14,4	12,5
Altele	9,4	9,8	10,0	10,2	10,5	11,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

*Notă; Cererea include combustibil naval (bunker fuels). „Altele" includ gaze de rafinărie, produse are nu se utilizează în scopuri energetice și cocs de petrol.

În măsura în care se va atinge un echilibru între cererea și producția de produse petrochimice, producția de nafta va stagna în cea de-a doua jumătate a anului 1990.

Pentru alimentarea instalațiilor de reformare catalitică, cererea de nafta va crește pe termen lung.

B. *Hidrocarburi ușoare și hidrocarburi aromatice pentru chimizare.* Ca urmare a cererilor crescînde de materiale plastice, fibre sintetice și alte produse petrochimice, cererile de hidrocarburi ușoare parafinice și olefinice precum și de hidrocarburi aromatice vor înregistra creșteri în continuare.

C. *Benzinele auto.* Ca urmare a creșterii continue a parcului auto s-a înregistrat o creștere a cererii de benzine auto. În măsura în care ponderea motoarelor disel pentru parcul auto va crește, iar automobilele mici, cu consum redus, vor înlocui motoarele cu capacitate mare, cererea de benzine auto se va diminua.

D. *Motorine.* Cererea de motorine diesel va înregistra o creștere pe termen lung, avînd în vedere avantajele tehnico-economice pe care le prezintă motoarele diesel rapide, utilizate la autovehicule, comparativ cu motoarele cu aprindere prin scînteie, și anume:

— realizarea de circa 25% economii de combustibili ca urmare a randamentului energetic mai ridicat al acestor motoare;

— gazele eșapate de la motoarele cu aprindere prin compresie conțin mai puțini compuși toxici;

— costurile de prelucrare sînt mai mici la producerea combustibililor diesel comparativ cu cele pentru producerea benzinelor de calitate superioară.

În prezent, în Europa de vest, 24% din motorină este consumată pentru locomotivele diesel, circa 12% pentru automobile, restul fiind consumată pentru autobuze, camioane și furgonete.

Cererea de motorină diesel se prevede să crească în medie cu 1% pe an pînă în 2005.

În ceea ce privește motorina pentru încălzire se prognozează o creștere de aproximativ 10% în următorii 4—5 ani și apoi, o scădere pînă în anul 2005.

E. *Combustibili.* Cererile pentru combustibili de reactoare (jet fuel) în Europa de vest vor creşte în continuare pînă la circa 5% faţă de ţiţeiul supus prelucrării.

Cererea de combustibil marin va creşte ca urmare a creşterii comerţului marin în Europa de vest.

F. *Uleiuri, unsori consistente şi produse de protecţie.* Dezvoltarea, în continuare, a industriei va necesita cantităţi suplimentare de uleiuri de calitate superioară pentru motoare, utilaje, maşini, turbine, compresoare, maşini frigorifice electroizolante, hidraulice şi cu destinaţii speciale.

Cererile de unsori multifuncţionale cu domenii largi de utilizare şi pentru produsele de protecţie vor înregistra, în continuare, creşteri.

G. *Cocsul de petrol.* Cererile de cocs de petrol tip C.P.E. pentru fabricarea electrozilor siderurgici şi cocsul tip C.P.A. calcinat destinat fabricării anozilor pentru aluminiu vor înregistra creşteri în continuare.

Cererile de cocs tip C.P.T. destinat utilizării în turnătorii şi cocsul cu conţinut ridicat de sulf vor fi limitate din considerente ecologice.

H. *Combustibil pentru focare.* Cererea de combustibili grei de focare cu conţinut de sulf de peste 1% vor fi reduse din considerente ecologice.

În Europa de vest, consumul de combustibili reziduali cu conţinut ridicat de sulf se va limita la unităţile mari care sînt echipate cu sisteme pentru desulfurarea gazelor arse şi la navele internaţionale marine. În industria mică, la care desulfurarea gazelor arse nu este posibilă, arderea de combustibili grei sulfuroşi va fi considerabil redusă.

I. *Bitum, parafină, cerezină.* Cererile pentru bitumurile cu însuşiri speciale şi pentru bitumurile fluide sau lichide vor înregistra creşteri în condiţiile în care cererile totale de bitum vor fi stabile.

Numeroasele utilizări ale parafinelor şi cerezinelor fac necesare cantităţi suplimentare din aceste produse.

J. *Diverse alte produse petroliere.* Cererile de hidrocarburi pure cum sînt fracţiile înguste de normal parafine pentru liniar alchilbenzen şi cele pentru proteine, de solvenţi de extracţie ale hidrocarburilor aromatice, de vaseline, acid sulfuric şi alte produse petroliere vor înregistra în continuare creşteri.

3. Schimbări în calitatea unor produse petroliere

Folosirea cît mai eficientă a ţiţeiului şi măsurile guvernamentale stabilite în diversele ţări ale lumii pentru protecţia mediului înconjurător vor duce la schimbări calitative în domeniul produselor petroliere.

În continuare sînt menţionate principalele tendinţe existente pe plan mondial.

A. *Benzine.* Pentru protecţia mediului se impune eliminarea alchililor de plumb din benzine.

Reducerea plumbului din benzine atrage după sine schimbări în compoziţia acestora pentru compensarea diminuării cifrei octanice prin creşterea conţinutului de hidrocarburi aromatice, izopentan izohexan, izooctan, MTBE (metilterţiarbutileter), TAME (terţiaramilmetileter) şi alţi eteri cu pînă la 8 atomi de carbon.

MTBE contribuie la creşterea cifrei octanice a benzinei avînd COR 115—120, COM 98—101 şi cifra octanică de amestec de circa 110.

În ţările din Piaţa comună, benzina PREMIUM neetilată, care se comercializează sub denumirea Eurosuper, trebuie să aibă cifra octanică 95.

Datorită efectelor de leucemie provocate de benzen, valoarea acestei hidrocarburi aromatice în benzine nu trebuie să depăşească 3% vol.

Volatilitatea benzinelor auto, exprimată prin presiunea de vapori Reid nu trebuie să depăşească 450 mm Hg pe timpul verii şi 550 mm Hg pe timpul iernii.

Benzinele PREMIUM şi REGULAR vor trebui să corespundă şi următorilor indicatori de calitate:

— benzine PREMIUM fără plumb,

$$\frac{\text{COR} + \text{COM}}{2} = 91;$$

— benzine REGULAR fără plumb,

$$\frac{\text{COR} + \text{COM}}{2} = 87;$$

— punct final de fierbere, maximum 205°C;

— temperatura la care să distile 50% vol., 120°C;

— valori cît mai mici pentru ΔR, 100°C.

Pentru satisfacerea noilor condiţii de calitate vor fi necesare următoarele măsuri:

— mărirea cifrei octanice a benzinelor de reformare catalitică şi cracare catalitică (care reprezintă împreună, aproximativ 75% din componentele preparării benzinei), prin modernizarea instalaţiilor şi prin utilizarea de catalizatori noi, mai selectivi, pentru reacţiile de dehidrociclizare în detrimentul reacţiilor de hidrocracare;

— mărirea producţiei de izopentan, izohexan, alchilat, MTBE.

— aromatizarea GPL în rafinăriile în care există disponibil de hidrocarburi C_3—C_4;

— dimerizarea propilenei.

În ceea ce priveşte utilizarea compuşilor cu oxigen, conţinutul de oxigen în benzine este limitat la 3,5% gr. corespunzînd la aproximativ 9,5% MTBE (şi un procent mai mare de TAME).

În tabelul 3 se prezintă limitele impuse în S.U.A. şi în ţările din Piaţa comună europeană asupra compuşilor oxigenaţi în benzinele auto [6].

În tabelul 4 se prezintă efectul favorabil al izomerizării la creşterea cifrei octanice a benzinelor [6].

În tabelul 5 se prezintă compoziţia tipică a unei benzine auto [7].

Avînd în vedere că din unele benzine de reformare catalitică se extrag hidrocarburile aromatice C_6—C_8 pentru a fi chimizate, creşterea producţiei de benzine PREMIUM în detrimentul benzinelor REGULAR urmează a se realiza, în principal, prin creşterea cifrei octanice a benzinelor de cracare catalitică, prin izomerizarea hidrocarburilor

Tabelul 3

MAXIMUL DE COMPONENTE OXIGENATE ADMISE ÎN BENZINE [6]

Componente oxigentate	Conform reglementărilor din S.U.A		Conform reglementărilor din Piața comună
	concentrația O_2, % gr.	concentrații de compuși oxigenați, % vol.	concentrații ale componentelor oxigenate, % vol.
Metanol cu cosolvent	exclus	—	metanol cu 40% agent de stabilizare 5
Terțiarbutilalcool (T.B.A.)	3,5	16	7
Oxinol (50% metanol + 50% T.B.A.)	3,5	9,6	
Etanol	3,5	10	inclusiv 30% agent de stabilizare 7—10
MTBE	2,0	12,0	10—15
Izopropanol			5—10
Amestecuri de compuși oxigenați			10

Tabelul 4

CIFRELE OCTANICE ALE HIDROCARBURILOR C_5—C_6 ȘI CREȘTERILE CE SE POT OBȚINE PRIN IZOMERIZAREA HIDROCARBURILOR CU STRUCTURĂ NORMALĂ [6]

	Structură		Plus de octani
	normală	izo	
Pentani	61,7	92,3	30,6
Hexani	24,8	91,8	67,0

Tabelul 5

COMPOZIȚIA TIPICĂ A UNEI BENZINE [7]

Componenta	%
Butani	2—8
Nafta ușoară (fracția C_5—C_6)	10—20
Benzină de reformare catalitică	20—60
Benzină de cracare catalitică	25—50
Alchilat/Dimat	0—15
Alte componente (compuși oxigenați, hidrocarburi aromatice etc.)	0—15

nC_5—nC_6, și prin creșterea producțiilor de izooctan și MTBE.

B. *Motorine.* Motorinele pentru motoare diesel rapide (cu turații mai mari de 800 rot./min, pentru autovehicule și tractoare) necesită temperaturi finale de fierbere de maximum 370°C, cifre cetanice cuprinse între 45 și 50 și conținutul de sulf între 0,1 și 0,3%. Tendința de reducere a conținutului de sulf sub 0,1% este o consecință a măsurilor de protecție a mediului.

În tabelul 6 sînt prezentate caracteristicile fracțiilor de bază care intră în mod curent în formularea combustibililor diesel [8].

C. *Combustibili pentru turboreactoare.* Tipurile de combustibili pentru turboreactoare trebuie să corespundă, din punctul de vedere al temperaturii, începutului de cristalizare (max. 50°C), înălțimii flăcării fără fum (min. 20 mm) respectiv conținutului maxim de hidrocarburi aromatice (max. 22%).

Creșterea producției de combustibili pentru turboreactoare se va asigura prin procese de hidrogenare catalitică care pot satisface condițiile de conținut redus de sulf, stabilitate și rezistență termică.

Tabelul 6

CARACTERISTICILE FRACȚIILOR DE BAZĂ, PENTRU PREPARAREA COMBUSTIBILILOR DIESEL [8]

	DA din țițeiuri:				Cracare catalitică		RV	Cocsare		Hidrocracare
	parafinoase		naftenice							
Densitate, d_{15}^{15}	0,835	0,843	0,846	0,870	0,930	0,963	0,845	0,900	0,886	0,835
Inițial, °C	170	170	140	170	170	160	170	170	200	200
Final, °C	370	400	430	370	370	350	370	370	350	360
Punct de tulburare, °C	−5	+1	+13	−20	−5	−8	−4	−8	−5	−14
Punct de congelare, °C	−12	−6	+1	−30	−14	−18	−18	−20	−18	−25
Cifra cetanică	50	54	56	43	24	25	40	28	25	50

Folosirea catalizatorilor cu funcţii hidroizomerizante vor contribui la scăderea temperaturilor de început de cristalizare.

D. *Uleiuri, unsori consistente şi produse de protecţie.* Uleiurile folosite în motoarele moderne trebuie să aibă următoarele calităţi:

— să asigure o uzură minimă a motorului în timpul funcţionării;

— să nu formeze decît o cantitate minimă de depuneri (dure şi moi) de lacuri şi să nu provoace blocarea segmentelor pistolului;

— să circule uşor prin sistemele de ungere a motorului şi să asigure o pornire uşoară a motorului la rece.

Creşterea calităţii uleiurilor lubrifiante şi utilizarea largă a uleiurilor aditivate de tip Super sînt în conformitate cu cerinţele unei perioade mai mari de utilizare avînd efecte favorabile, atît asupra creşterii timpului de operare a motorului, cît şi asupra reducerii consumului specific la 100 km.

În continuare, pentru mărirea perioadei de utilizare, se vor folosi cantităţi mai mari de uleiuri înalt aditivate.

În perspectiva îngustării surselor de aprovizionare cu ţiţeiuri selecţionate se întrevede o creştere a producţiei de uleiuri lubrifiante obţinute prin hidrotratare, de uleiuri sintetice, cît şi de amestecuri de uleiuri sintetice cu uleiuri minerale.

În domeniul unsorilor consistente şi al produselor de protecţie se remarcă tendinţa de diversificare a reţetelor ca urmare a cerinţelor pentru condiţii mai severe de exploatare.

Pentru creşterea producţiei de unsori de litiu rezistente la forfecare sînt necesare cantităţi sporite de acid 12 hidroxistearic — materia primă de bază.

E. *Cocsul de petrol.* Fabricarea cocsului de petrol cu structură orientată va necesita selectarea materiilor prime cu conţinut scăzut de sulf şi metale, precum şi desulfurizarea şi demetalizarea materiilor prime.

F. *Combustibili pentru focare.* Prepararea combustibililor de focare cu conţinut maxim de 1% sulf şi cu viscozitate de 50°E la 50°C necesită cîteva procente de distilate medii pe lîngă reziduuri de distilare atmosferică şi în vid. Preţurile relativ scăzute oferite pentru combustibilii de focare nu justifică utilizarea motorinelor pentru prepararea acestor combustibili şi nici introducerea proceselor de desulfurare a reziduurilor.

G. *Bitumuri, parafină, cerezină.* În funcţie de domeniile de utilizare a bitumurilor se folosesc materii prime selecţionate.

În prepararea bitumurilor cu calităţi îmbunătăţite se vor folosi diferite adaosuri sau aditivi [9].

Pentru producerea de acizi graşi sintetici se impune să se reducă conţinutul de ulei în parafină sub 1,5%. Reducerea conţinutului de ulei se impune la toate sorturile de parafină şi cerezină.

H. *Diverse alte produse petroliere.* Pentru hidrocarburile individuale şi pentru fracţiile petroliere, specificaţiile de calitate vor fi în concordanţă cu noile condiţii impuse de beneficiari.

Pentru solvenţii de polimerizare se vor impune limite severe privind conţinutul de impurificatori (în *n*-hexan solvent de polimerizare, max. 1 p.p.m. sulf). Normal parafinele pentru L.A.B. vor trebui să conţină min. 98% hidrocarburi C_{10}—C_{13} şi max. 1% hidrocarburi aromatice, iar cele destinate fabricaţiei de bioproteine, min. 99,1% hidrocarburi C_{13}—C_{18}, max. 40 p.p.m. hidrocarburi aromatice şi max. 10 p.p.m. sulf.

Vor fi impuse condiţii speciale pentru uleiul de parafină cu scop medicinal şi cel cu scop cosmetic, la cerurile şi vaselinele farmaceutice, precum şi la toate produsele cu destinaţii speciale.

Valorificarea superioară a ţiţeiului trebuie asigurată prin selecţionarea materiilor prime şi perfecţionarea tehnologiilor în vederea optimizării producţiei de produse cu valoare ridicată.

4. Concluzii

Resursele limitate de ţiţei vor fi folosite cît mai raţional în vederea unei valorificări optime.

Modernizarea tehnologiilor existente va asigura modificări în distribuţia produselor, astfel încît să crească ponderea produselor uşoare cu valoare superioară în detrimentul produselor reziduale.

Îmbunătăţirea calităţii produselor se va realiza atît din punctul de vedere al creşterii eficienţei economice, cît şi din considerente ecologice.

Selecţionarea ţiţeiurilor şi stabilirea schemelor optime de prelucrare vor asigura condiţii pentru creşterea eficienţei prelucrării ţiţeiului.

Bibliografie

1. ACOSTA, T., Hydrocarbon Processing, 67, nr. 2, 1988, p. 90A, 90B.
2. * * * B.P. Statistical Review of World Energy, iun. 1989.
3. PĂRĂUŞANU, V., COROBEA, I. şi MUSCA, G. „Economia hidrocarburilor", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, I, 1980, II, 1987.
4. CONSER, R. E. şi SILVERMAN, B. P., Hydrocarbon Technology International, 1988, p. 31.
5. * * * Hydrocarbon Processing, aug. 1989, p. 21.
6. OLTEANU, B., Rev. Roum. Chim., 34, nr. 1, 1989, p. 215.
7. WEISZMANN, J. A., D'AURA, J. H. şi CONSER, R. E., „Cost Effective Options for future Gasoline requirements 1986", (NPRA), Annual Meeting, Los Angeles, 1986.
8. * * * Revue de l'Institut Francais de Petrol, 41, nr. 6, 1986.
9. RĂDULESCU, G. A. şi alţii, „Fabricarea produselor petroliere", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.

Intrat în redacţie: 26.X.1989

OVIDIU MAIOR
ANCA NICOLAE

Formilarea guaiacolului

C.Z.: 547.565.2

S-a urmărit regioselectivitatea reacţiei de formilare a guaiacolului. Din încercările efectuate se constată formarea unui amestec de vanilină, ortovanilină şi 5-formilvanilina. Randamentul global al reacţiei de formilare cît şi raportul molar între aceşti compuşi variază în funcţie de metoda de sinteză utilizată. La efectuarea reacţiei Duff pe guaiacol cu hexametilentetramină, în mediu de acid acetic, se formează 5-formilvanilina ca produs principal. Acest compus a fost caracterizat prin metode fizico-chimice.

The regioselectivity of the formylation reaction of the guaiacol has been followed. The tests have shown the formation of a mixture consisting of vanillin, orthovanillin and 5-formylvanillin. The overall efficiency of the formylation reaction and the polar ratio of these compounds vary according to the applied synthesis method. By the Duff reaction on guaiacol with hexamethyltetramine, in an acetic acid medium, the 5-formylvanillin is formed as a main product. This compound has been characterized by physicochemical methods.

Изучалась региоселективность реакции формилирования гваякола. Из проведённых опытов следует, что образуется смесь ванилина. ортованилина и 5-формилванилина. Общий, выход реакции формилирования, как и молярное соотношение между этими веществами меняются в зависимости от используемого метода синтеза. При проведении реакции Дуффа с гваяколом и гексаметилентетрамином в среде уксусной кислоты, в качестве главного продукта образуется 5-формилванилин. Этот продукт охарактеризован при помощи физико-химических методов.

Guaiacolul de sinteză sau cel obţinut în urma valorificării complexe a gudroanelor rezultate la distilarea uscată a lemnului constituie astăzi materie primă pentru sinteza vanilinei — substanţă odorantă utilizată în industria alimentară, farmaceutică, a produselor cosmetice şi în agricultură, ca bioregulator [1—8, 64].

Principalele metode de sinteză a vanilinei din guaiacol sînt date în schema 1 (metoda *1* [9, 10], *2* [11, 12], *3* [13, 14], *4* [15, 16], *5* [3, 6, 17—20], *6* [21, 22], *7* [16, 17, 23], *8* [16, 25, 26], *9* [27], *10* [28,29], *11* [30, 31] şi *12* [25, 32—39].

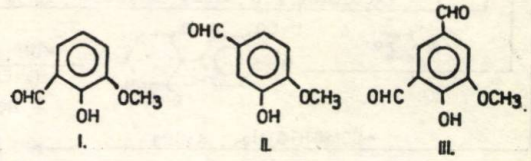
Sinteza vanilinei cu randamente între 50 şi 75% se obţine prin metodele *1*, *4*, *7—10*, *12*.

Iniţial, prin sinteza Gattermann (metoda 1) se obţinea vanilina cu un randament de 30%, dar efectuînd reacţia fie în prezenţă de pămînt de diatomee — ca absorbant al guaiacolului —, fie în soluţie benzenică, cu $ZnCl_2$ şi SiO_2, se constată o creştere a randamentului la 70% [9, 10].

La condensarea guaiacolului cu formaldehidă în prezenţa acidului *m*-fenilhidroxilaminosulfonic (metoda 7) — se indică randamente între 50 şi 75% în vanilină [16, 18, 24]. O variantă a acestui procedeu (metoda 8) indică folosirea ca agent oxidant a *p*-nitrozodimetilanilinei în locul arilhidroxilaminelor [16, 25, 26]. Această metodă, industrializată în unele ţări, prezintă dezavantaje, ca: toxicitatea oxidantului, impurificarea vanilinei brute cu substanţe răşinoase greu de separat etc. În decursul timpului, metoda a cunoscut o serie de variante. Utilizarea catalizatorilor, ca: $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ sau $MnCl_2$, favorizează creşterea randamentului de reacţie (70%).

Randamente de 65—75% în vanilină se obţin şi la condensarea guaiacolului cu esteri α, β-dicetonici (metoda *9*), cu esteri mesoxalici (metoda *10*) şi cu aloxan (metoda 11). Aceste metode prezintă dezavantajul utilizării unor materii prime costisitoare.

Totalitatea metodelor de sinteză a vanilinei din guaiacol care urmăresc introducerea grupării formil în poziţia para faţă de grupa hidroxil din moleculă indică faptul că reacţia nu este regioselectivă. Principalii produşi care însoţesc vanilina sintetizată din guaiacol sînt *o*-vanilina (I), izovanilina (II) şi 5-formil-vanilina (III):



Formarea ca produşi secundari a 5-formilvanilinei şi a *o*-vanilinei s-a pus în evidenţă, prima dată,

Dr. chim. OVIDIU MAIOR şi dr. chim. ANCA NICOLAE, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

în reacţia guaiacolului cu cloroform după procedeul Reimer şi Tiemann (metoda 5 din schema 1) [6, 17—20, 40—42].

Aceiaşi produşi secundari s-au observat şi în reacţia de condensare a guaiacolului cu acidul glioxilic în mediu alcalin şi apoi oxidarea intermediarului conform metodei 4 din schema 1.

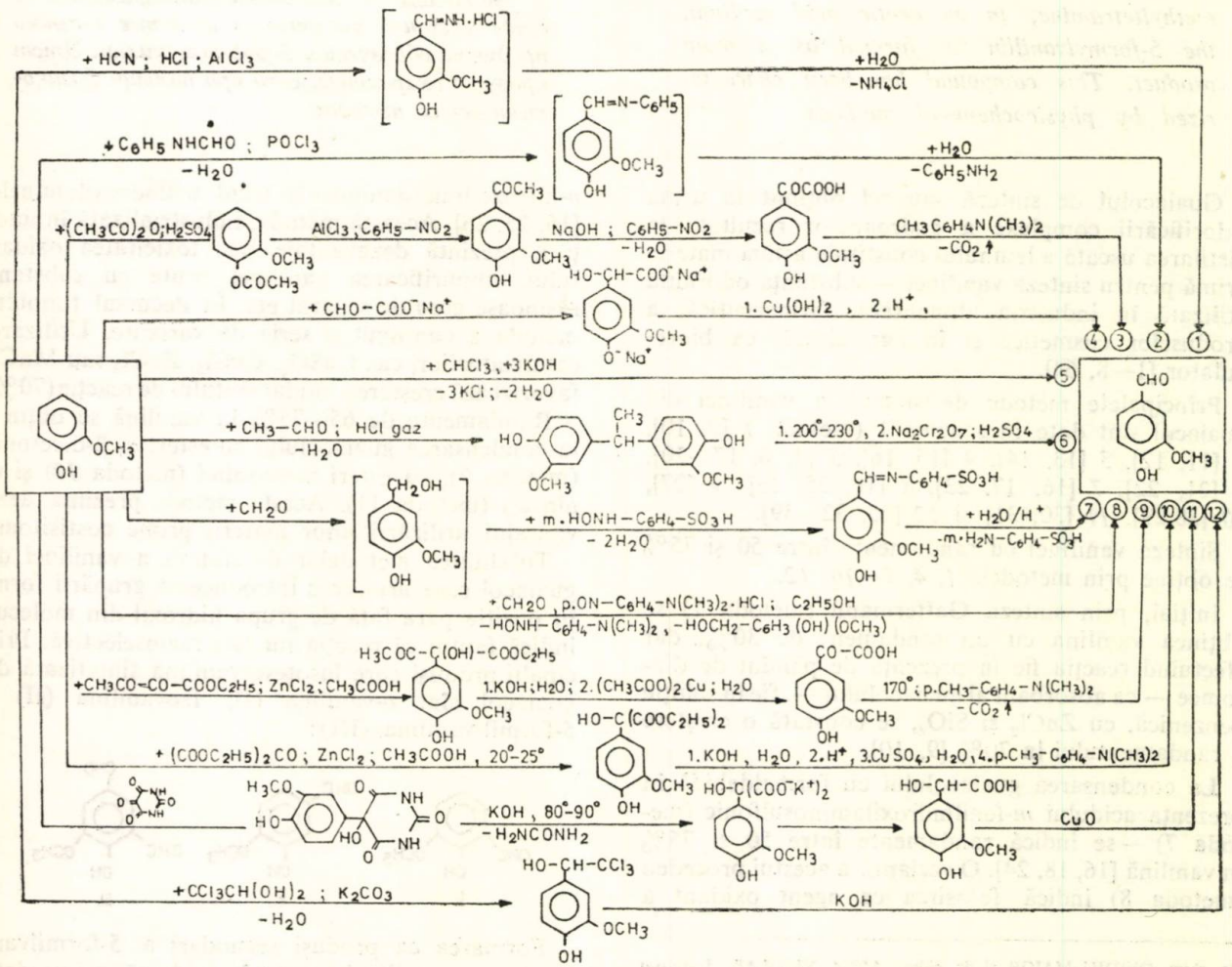
În unele variante ale acestei reacţii, ce privesc modificări ale unor parametri de reacţie (temperatură, presiune, timp de reacţie, natura oxidantului), se pot obţine conversii diferite ale guaiacolului şi procente ridicate de 5-formilvanilină în amestecul de reacţie [43—46]. Astfel, se constată formarea preponderentă a 5-formilvanilinei (63,4%) şi a vanilinei cu un randament de 30%, dacă în prima etapă a reacţiei guaiacolul se condensează cu acidul glioxilic în mediu alcalin în prezenţă de oxid de zinc, iar în a doua etapă, intermediarul obţinut se tratează cu hidroxid de sodiu, oxid de cupru şi aer, sub presiune, la temperatura de 125°C [43].

Un randament de 78% în 5-formilvanilină s-a realizat prin efectuarea acestei reacţii de condensare a acidului glioxilic în mediu alcalin cu vanilină sau *o*-vanilină. Intermediarii obţinuţi s-au oxidat cu aer, la presiune scăzută şi în prezenţă de oxid de cupru [47].

În reacţia de condensare a guaiacolului cu cloral în prezenţă de carbonat de potasiu anhidru se formează ca intermediar guaiaciltriclormetilcarbinolul, care prin hidroliză şi oxidare se transformă în vanilină (50—70%) (metoda 12). Scindarea oxidativă a intermediarului se poate realiza cu cupru metalic sau săruri de cupru (acetat de cupru, sulfat de cupru în mediu alcalin), hidroxid de bariu, săruri de crom (bicromat de sodiu în mediu alcalin, sărurile acidului cromic), oxid de mercur, bioxid de plumb sau chiar cu aer în prezenţă de permanganat de potasiu [33]. De asemenea, sînt utilizaţi ca agenţi oxidanţi nitroderivaţii aromatici (nitrobenzen, nitrotoluen, dinitrobenzen) sau *m*-nitrobenzensulfonat de sodiu în mediu alcalin [25].

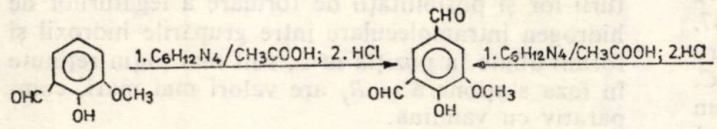
Toate aceste încercări au urmărit îmbunătăţirea randamentului de reacţie în vanilină şi au scos în evidenţă complexitatea amestecului rezultat în urma hidrolizei oxidative a guaiaciltriclormetilcarbinolului. În amestecul de reacţie s-au identificat ca produşi secundari *o*-vanilina, acidul vanilic şi produşi de oxidare ai guaiacolului [36, 38].

O metodă de introducere directă a grupării formil pe moleculele fenolilor este reacţia Duff, care se realizează cu hexametilentetramină în prezenţa unui agent de condensare, ca acidul glicerinboric, acidul



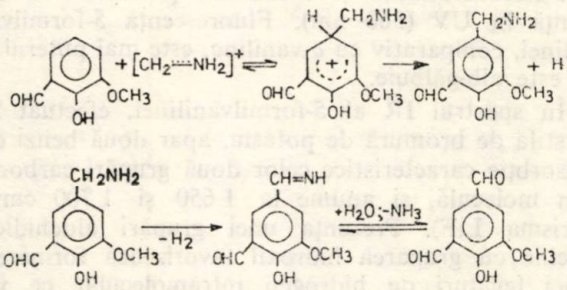
Schema 1.

etoxietanolboric cu acţiune mai blîndă etc. [48—56]. Efectuîndu-se o serie de variante, s-a putut realiza separarea intermediarilor, obţinîndu-se indicaţii asupra mecanismului de reacţie [53, 54], şi, de asemenea, s-au putut obţine randamente mai mari comparativ cu metoda de bază. Aplicînd reacţia Duff pe *o-p*-vanilină şi vanilină s-a obţinut 5-formilvanilina [56]:



Mecanismul de reacţie probabil implică aminometilarea fenolilor cu hexametilentetramină sau cu fragmentul molecular $[CH_2{=}{=}NH_2]^+$, urmată de dehidrogenarea aminei la imina corespunzătoare, care prin hidroliză formează aldehida respectivă [54].

Astfel, în schema 2 se indică mecanismul de transformare probabilă a *o*-vanilinei în 5-formilvanilină:



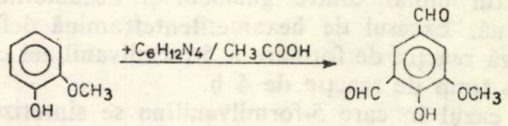
Schema 2

În această lucrare s-a urmărit reacţia de formilare selectivă a guaiacolului cu formarea preponderentă a vanilinei sau a 5-formilvanilinei.

În vederea obţinerii, în special, a vanilinei, s-a încercat o variantă a reacţiei Reimer — Tiemann în prezenţă de polietilenglicol. Datele din literatură [57] indică această posibilitate de selectivitate a reacţiei de formilare a fenolilor în poziţia para. Aplicînd această reacţie în cazul guaiacolului, se constată formarea vanilinei, dar şi a produşilor secundari: *o*-vanilina şi 5-formilvanilina. De asemenea, s-a efectuat şi reacţia guaiacolului cu hexametilentetramină în prezenţă de acid trifluoracetic, constatîndu-se şi în acest caz formarea amestecului din cei trei produşi: vanilină, *o*-vanilină şi preponderent 5-formilvanilina. Datele din literatură indică pentru alţi fenoli o formilare, în special în poziţia para, faţă de gruparea hidroxil [55].

De asemenea, s-a efectuat sinteza vanilinei din guaiacol şi cloral în mediu alcalin. Intermediarul guaiaciltriclormetilcarbinolul format s-a scindat oxidativ cu *m*-nitrobenzensulfonatul de sodiu în mediu alcalin, obţinîndu-se vanilina [35]. La analiza amestecului de reacţie printre produşii secundari s-a pus în evidenţă şi 5-formilvanilina — produs nemenţionat în datele din literatură referitoare la această sinteză.

În vederea obţinerii din guaiacol a 5-formilvanilinei ca produs principal s-a efectuat o serie de încercări care au urmărit reacţia de formilare prin condensarea Duff:



În reacţie se constată formarea 5-formilvanilinei cu un randament de 20—30%, valoare concordantă cu datele din literatură referitoare la aplicarea aceleiaşi reacţii pe alţi fenoli [58, 59].

În vederea îmbunătăţirii randamentului în 5-formilvanilină, s-au efectuat mai multe încercări conform variantelor *A*, *B* şi *C*. Unele rezultate ale variantelor *A* şi *B* sînt trecute în tabelele 1 şi 2.

Sinteza 5-formilvanilinei, conform variantei *A*, s-a efectuat la o temperatură de lucru de 85—95°C.

Încercările efectuate la temperaturi mai joase, şi anume la 60—65°C, conduc la un produs brut, cu aspect cleios, iar randamentul în 5-formilvanilină este mai mic de 10%.

Din datele tabelului 1 rezultă că randamentul în produs este influenţat de timpul de reacţie, şi anume la un interval de lucru de 4—6,5 h randamentul creşte de la 33 la 39,5%.

Tabelul 1

VARIANTA *A* DE OBŢINERE A 5-FORMILVANILINEI

Nr. crt.	$C_7H_8O_2$, moli	CH_3COOH moli	H_2SO_4 conc., moli	$C_6H_{12}N_4$, moli	Timp, h	5-Formil-vanilina. Randament, %
1	0,806	2,6	1,73	0,885	2,5	26,7
2	0,806	2,6	1,73	0,885	4	31,7
3	0,806	2,6	1,73	0,885	4,5	33
4	0,806	2,6	1,58	0,885	6,5	39,56

Tabelul 2

VARIANTA *B* DE OBŢINERE A 5-FORMILVANILINEI

Nr. crt.	$C_7H_8O_2$, moli	CH_3COOH 50%, ml	H_2SO_4 50%, ml	$C_6H_{12}N_4$, moli	Timp, ore	5-Formil-vanilina. Randament, %
1	0,806	320	340	0,89	2,5	37,2
2	0,806	320	340	0,89	3	40
3	0,814	400	300	1	2,5	31
4	0,814	300	250	1,1	3	34,7
5	1	400	350	1,2	3	32,2
6	1	400	350	1,4	4	26

La sinteza 5-formilvanilinei conform variantei *B* se observă că un parametru important al reacției este raportul molar dintre guaiacol și hexametilentetramină. Excesul de hexametilentetramină defavorizează reacția de formare a 5-formilvanilinei chiar la un timp de reacție de 4 h.

În cazul în care 5-formilvanilina se sintetizează conform variantei *C*, se constată că un randament de 38% în produs se obține la un raport molar între guaiacol și hexametilentetramină de 0,72:1,07. Comparînd cele trei variante rezultă că pentru sinteza 5-formilvanilinei sînt preferabile *B* și *C*. În cazul variantei *B*, trebuie să se lucreze cu un raport molar între guaiacol și hexametilentetramină de 1:1,1, la un timp de reacție de 2,5 h.

Analizînd produsul de reacție obținut prin cele trei variante, se constată formarea ca produși secundari a vanilinei și a ortovanilinei.

În variantele *B* și *C*, procentul de vanilină și ortovanilină este mai mic (5—8%), comparativ cu varianta *A*, unde este de 10—15%.

Urmărindu-se cu ajutorul cromatografiei în strat subțire mersul reacției în timp, se constată că inițial se formează vanilină și ortovanilină. La adăugarea de acid sulfuric apare și 5-formilvanilina, iar cantitatea de vanilină și ortovanilină scade. Îndepărtarea vanilinei și ortovanilinei din amestecul de reacție s-a realizat în mare parte prin antrenare cu vapori de apă. 5-Formilvanilina brută, obținută conform variantei *A*, are temperatura de topire 104—112°C, iar cea obținută prin variantele *B* și *C* are *t.t.* = = 118—120°C. Produsul brut s-a recristalizat din alcool etilic, obținîndu-se cristale slab-gălbui cu *t.t.* = 121—122°C. Această valoare este concordantă cu datele din literatură indicate în tabelul 3.

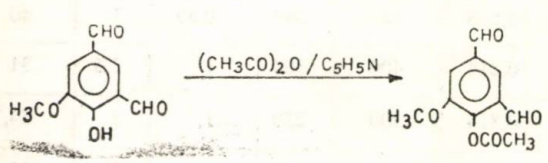
Tabelul 3

TEMPERATURA DE TOPIRE A 5-FORMILVANILINEI

Nr. crt.	Temp. de topire, °C	Solvent de recristalizare	Indicații bibliografice
1	121—122	etanol	—
2	119—121	etanol	[40]
3	120—120,5	apă	[56]
4	120,5—121	etanol 95%	[41]
5	125—126	eter de petrol (t.f. = 65—110°C)	[60]

5-Formilvanilina a fost caracterizată prin cromatografie în strat subțire, spectre IR, RMN și prin derivatul său acetilat.

Derivatul acetilat se formează în reacția 5-formilvanilinei cu anhidridă acetică în mediu de piridină:



Temperatura de topire a derivatului acetilat recristalizat din alcool etilic este de 143—144°C, față de 145—146°C indicată în literatură [61].

5-Formilvanilina a fost analizată prin cromatografie în strat subțire efectuată pe plăcuțe de silicagel G Merck, folosind amestec de cloroform — alcool metilic în raport volumar de 10:1 (v/v).

La amestecul de reacție brut s-au pus în evidență trei spoturi caracteristice pentru vanilină, *o*-vanilină și 5-formilvanilină.

Ortovanilina și 5-formilvanilina, datorită structurii lor și posibilității de formare a legăturilor de hidrogen intramoleculare între grupările hidroxil și formil aflate în poziția orto, sînt mai puțin reținute în faza staționară și R_f are valori mai mari, comparativ cu vanilina.

Ordinea crescătoare a R_f este:
0,53 (vanilina) < 0,6(5-formilvanilină) < 0,69 (*o*-vanilină).

O diferențiere a celor trei compuși se observă și la vizualizarea cromatogramelor. Dacă identificarea spoturilor se face inițial cu iod și apoi cu soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină, se constată că petele de *o*-vanilină și 5-formilvanilină au culoarea brun-oranj, în timp ce vanilina, brun-negru.

5-Formilvanilina și *o*-vanilina prezintă fluorescență în UV (360 nm). Fluorescența 5-formilvanilinei, comparativ cu *o*-vanilina, este mai puternică și este alb-gălbuie.

În spectrul IR al 5-formilvanilinei, efectuat în pastilă de bromură de potasiu, apar două benzi de absorbție caracteristice celor două grupări carbonil din moleculă, și anume la 1 650 și 1 700 cm^{-1} (prisma LiF). Prezența unei grupări aldehidice vecine cu gruparea hidroxil favorizează formarea unei legături de hidrogen intramolecular ce va determina o deplasare mai accentuată a frecvenței spre valori mai mici [62]. Deci, banda de absorbție de la 1 650 cm^{-1} se poate atribui grupării aldehidice aflate în poziția orto, față de gruparea hidroxil.

Banda de la 1 700 cm^{-1} este atribuită grupării formil din poziția para, față de gruparea hidroxil. Această valoare este apropiată de absorbția caracteristică grupării formil din molecula vanilinei, 1 685 cm^{-1} (prisma LiF).

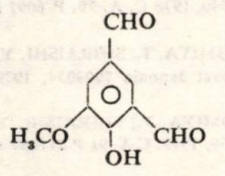
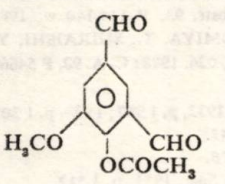
Principalele semnale din spectrul RMN al 5-formilvanilinei sînt trecute în tabelul 4.

La 5-formilvanilină protonul din gruparea metoxi prezintă o deplasare chimică la $\delta = 4$ p.p.m. Semnalele protonilor din cele două grupări aldehidice apar ca singleți la valorile 10,01 și 10,166 p.p.m. Structura de chelat a grupării formil din poziția 5 este confirmată de puternica dezecranare a protonului fenolic la $\delta = 11{,}74$ p.p.m. În ceea ce privește protonii din nucleul aromatic, aceștia formează un sistem *AB* sub formă de două dublete la $\delta = 7{,}76$ și 7,62 p.p.m., avînd constantă de cuplare $J_{AB} =$ = 1,9 Hz valoare concordantă cu datele din literatură referitoare la cuplajele meta [63].

În spectrul RMN al derivatului acetilat se constată apariția unui semnal ca singlet la $\delta = 2{,}45$ p.p.m. corespunzător protonilor metilici din gruparea acetil, concomitent cu dispariția semnalului protonului fenolic (tabelul 4).

Tabelul 4

SEMNALE RMN ALE 5-FORMILVANILINEI ŞI DERIVATULUI ACETILAT

Produs	Deplasări chimice* şi constante de cuplare, δ, p.p.m. şi J, Hz
	*s* 4 (OCH_3); *s* 10,01 (CHO); *s* 10,166 (CHO); *s* 11,74 (OH); *d* 7,76 (H aromatic) $J_{AB} = 1,9$ *d* 7,62t(H aromatic)
	s 2,45 ($COCH_3$); *s* 4 (OCH_3) *s* 10,166 (CHO); *s* 10,366 (CHO) *d* = 8,03 (H aromatic) $J_{AB} = 2$ *d* = 7,80 (H aromatic);

*s = singlet; d = dublet.

Partea experimentală

Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 (R.D.G.) în pastilă de bromură de potasiu. Spectrele RMN au fost efectuate în $CDCl_3$, utilizîndu-se TMS ca etalon intern, la un aparat Perkin-Elmer R-12, la 60 MHz.

Sinteza vanilinei s-a efectuat atît prin condensarea guaiacolului cu cloral în mediu alcalin [35], cît şi prin metoda Reimer-Tiemann în prezenţă de polietilenglicol, utilizînd ca materie primă guaiacolatul de potasiu, conform indicaţiei de literatură [57].

Sinteza 5-formilvanilinei (4-hidroxi-5-metoxi-izoftalaldehidă)

Varianta A. Într-un balon cu patru gîturi, prevăzut cu refrigerent, termometru, agitator, pîlnie de picurare, se introduc guaiacolul, acidul acetic glacial şi hexametilentetramina în cantităţile indicate în tabelul 1.

Amestecul de reacţie se agită, şi la temperatura de 85—95°C se adaugă acidul sulfuric concentrat, timp de 2 h. Se continuă agitarea şi încălzirea conform timpului indicat în tabelul 1, după care amestecul de reacţie se răceşte şi se toarnă în 1 100 ml apă. Se formează un produs cleios care se extrage de trei ori cu cîte 200 ml cloroform. După îndepărtarea prin distilare a cloroformului, produsul brut se antrenează cu vapori de apă.

5-Formilvanilina rămasă în balonul de antrenare se răceşte şi se filtrează. Randamentele obţinute sînt trecute în tabelul 1.

Varianta B. Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent, sistem de agitare şi pîlnie de picurare, se introduc guaiacolul, hexametilentetramina şi soluţia de acid acetic 50% conform cantităţilor din tabelul 2. Amestecul de reacţie se refluxează un timp ce este indicat în tabel (colorîndu-se în brun-oranj), după care se adaugă soluţia de acid sulfuric 50% şi se mai încălzeşte sub agitare încă 10 min. Amestecul de reacţie se răceşte, iar cristalele depuse se filtrează. Filtratul se toarnă peste gheaţă şi apă, obţinîndu-se încă o cantitate de 5-formilvanilină. Randamentele în 5-formilvanilină sînt trecute în tabelul 2.

Varianta C. Această variantă este identică cu *B* ca instalaţie şi ca mod de lucru, dar acidul sulfuric 50% este înlocuit cu acid clorhidric concentrat.

Sinteza derivatului acetilat (4-acetoxi-5-metoxi-izoftalaldehida): 5 g (0,02 moli) 5-formilvanilina se dizolvă în 15 ml piridină anhidră şi se adaugă 5 ml (0,05 moli) anhidridă acetică. Amestecul se lasă să stea 15 min. după care se adaugă 40 ml apă. Produsul brut se filtrează şi se spală de mai multe ori cu apă. Se obţin 5 g produs brut (randament 81%) cu t.t. = 142—144°C, care prin recristalizare din alcool etilic formează cristale albe cu t.t. = = 143—144°C.

Concluzii

În lucrare s-a urmărit regioselectivitatea reacţiei de formilare a guaiacolului.

Totalitatea metodelor de sinteză a vanilinei din guaiacol, care urmăresc introducerea grupării formil în poziţia para, faţă de gruparea hidroxil din moleculă, indică faptul că reacţia nu este selectivă. În încercările efectuate se constată formarea unui amestec de vanilină, *o*-vanilină şi 5-formilvanilină, al căror raport molar şi randament global al reacţiei de formilare variază în funcţie de metoda de sinteză utilizată.

La efectuarea unei variante a reacţiei Reimer-Tiemann, care are loc în prezenţă de polietilenglicol, cît şi prin acţiunea cloralului asupra guaiacolului în mediu alcalin, se constată formarea preponderent a vanilinei, iar *o*-vanilina şi 5-formilvanilina apar ca produşi secundari.

Un amestec din cei trei produşi de formilare în care predomină 5-formilvanilina s-a format cu un randament de 12—18% şi în reacţia guaiacolului cu hexametilentetramină în prezenţă de acid trifluoracetic.

Introducerea grupării formil pe molecula guaiacolului prin reacţia Duff realizată cu hexametilentetramină în mediu de acid acetic 50% a permis obţinerea 5-formilvanilinei cu un randament de 30—40% (variantele *B* şi *C*). În reacţie se formează ca produşi secundari vanilina şi *o*-vanilina.

5-Formilvanilina sintetizată a fost caracterizată prin metode fizico-chimice.

Bibliografie

1. STEIN, H., „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Urban" Schwarzenberg München, Berlin, 14, 1963, p. 741.
2. KRUM, K. J., Kirk-Othmer „Encyclopedia of Chemical Technology", Interscience, New-York, ed. II, 21, 1970, p. 180.
3. BEDOUKIAN, P. Z., „Parfumery and Flavoring Synthetics". Elsevier Amsterdam — London — New-York, 1967, p, 344.
4. FENAROLI, G., La sostanze aromatiche", Urlico Hoepli, Milano, II, 1968, p. 746.
5. FURIA, T.E., „Handbook of food additives", The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1968, p. 490.
6. GILDMEISTER. E. şi HOFFMANN, F. Die Aterischen Ole." Acad. Verlag, Berlin, III d, 1966, p. 509.
7. FRIDMAN, R.A., „Technologia parfumerii pisceprom izdat", Moscova, 1949, p. 360.

8. GERGEN, I., LĂZUREANU, A., GOIAN, M., BORZA., I., PUŞCĂ.,I., şi VÂLCEANU, R., ,,Utilizarea bioregulatorilor în producţia vegetală". Ed. Facla, Timişoara, 1988, p. 82 şi p. 212.
9. TRUCE, E. W., Org. Reactions, 9, 1937, p. 37.
10. ROESTER, A., Brevet R.D.G. 189037 1906 În ,,Sarkanem V.K. şi Ludwig G. H. ,,Lignins." Wiley, New York (traducere în limba rusă). Izd. Lesnaia promislenosti, Moscova, 1975.
11. DIMROTH, I., Chem. Ber.,35, 1902, p. 993.
12. FROESCHEL H. şi BÔMBERG, P., Bull. Soc. Chim. France, 4,1928, p. 44.
13. MOTTERN, I., Bull, Soc. Chim. France, 1935, p. 22
14. TURZNIK, U., Oxidation von lignin und lignin modell substantzen mit H_2O_2", Teză, Univ. Karlsruhe, 1981.
15. RIEDEL, I., Chem. Zentr. II, 1933, p. 3 760.
16. VÔITKEVICI, S. A, şi LASKINA, E. D., Jurnal vsesoiuz kim. obscestva ,,D. I. Mendeleeva", 5, 1960, p. 386.
17. BAYER, O., ,,Houben — Weyl Methoden der Organischen Chemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart VII/1, 1954, p. 36 şi 40.
18. REIMER, K., Chem. Ber. 9, 1876, p. 423.
19. TIEMANN, F. şi KOPPE, P., Chem. Ber., 1881, p. 202.
20. WNYBERG, H., Chem. Rev., 60, 1960, p. 169.
21. IORDAN, H., Chem. Zentr. II, ,1931, p. 908.
22. SCHOLLER, W., Chem. Zentr., II, 1931, p. 3 264.
23. KIRCHHOFF, A., ROSINA, A. şi BUTJUJIN, M., Chem. Zentr., II. 1935, p. 2 446 şi 2 806.
24. HAAKK, I., Chem. Zentr., IV, 1921, p. 124.
25. ZASOSOV, A.V. ,METELKOVA, E. J. şi ONOPRIENKO, V.S., Med. prom. S.S.S.R., 3, 1959, p. 22.
26. WOLNKIM, I. N., Chem. Zentr., II, 1938, nr. 177, p. 3 235.
27. GUYOT, A. şi GRY, A., Compt. rend., 149, 1909, p. 928.
28. GUYOT, A. şi ESTEVA, GR., Compt. rend., 149, 1909, p. 719.
29. GUYOT, A. şi GRY, A., Bull. Soc. Chim., France, 1910, p. 902.
30. GRIGNARD, V. ,,Precis de chimie organique", Ed. Paris, 1949, p. 480
31. GUYOT, A. şi MICHEL, F., Compt. Rend, 148, 1909, p. 229.
32. PAULY, R, şi SCHANZ, H., Chem. Ber., 56, 1923, p. 979.
33. SAGALOVA, R. IN., DAEV, N. A., GELPERIN, N.I., şi KUZNEŢOVA, M. P., Trudi V.N.I.I.S.N.D.V., 4, 1958 p. 34; C. A. 53, 13094, 1959.
34. HOFFMANN, I., Chem. Zentr., II, 1939, p. 1 762.
35. LAZUREVSKII, V. G., TERENTEVA, V. I. şi SAMŞURIN, A. A., ,,Prakticeskie raboti po himii prirodnii soedinenii", Izd. Visşaia şkola, Moscova, 1966, p. 272.
36. PFEIL, E., STACHE, H. şi LÖMKER, F., Liebigs Ann, Chem., 623, 1959, p. 74.
37. GÀL, G., TÔKÂV, G. şi SIMONNI, I., Magyar Kémiai Folyórat, 60, 1954, p. 273.
38. YAMASCHITA, G., NAKAMIZO, V. şi KURIYAMA, S., Kogyo Kagaku Zasshi, 64, 1961, p. 20 17. C. A. 57, 3678, 1962.
39. ZASOSOV, V. A., METELKOVA, E. J. şi ONOPRIENKO, V. S., Brevet U.R.S.S., 147 710, iun. 6, 1962, Appl. Nov., 30, 1960. C. A. 58, 1 407. 1963.
40. KOETSCHET, J. şi KOETSCHET, P., Helv. Chim. Acta, 1930, p. 482.
41. FAVRE, C., Helv. Chim. Acta, 1953, p. 712.
42. OTSUKA, Y. şi UMEZAWA, S., Eng. Keio Univ., 3, 1950, p. 8. C. A. 48, 2 000 a, 1954.
43. UMEMURA, S., TAKAMITSU, N., ENOMIYA, T., SHIRAISHI, Y, şi NAKAMURA, T., Brevet Japonia, 7865840, 1978 C. A. 90, P 6097 s. 1979.
44. UMEMURA. S., TAKAMITSU, N., ENOMIYA, T., SHIRAISHI, Y., NAKAMURA, T. şi HARADA, K., Brevet Japonia 7903034, 1979, C. A., 90, P 151817 f, 1979.
45. UMEMURA, S., TAKAMITSU, N., ENOMIYA, T., SHIRAISHI, Y. şi NAKAMURA, T., Brevet Japonia 7966639, 1979. C.A. 91 P 211087 a, 1979.
46. UMEMURA, S., ENOMIYA, T., SHIRAISHI, Y. şi NAKAMURA, T., Brevet Japonia, 8022614., 1980, Chem. Abstr. 93, P 114.140 w, 1980
47. UMEMURA, S., TAKAMITSU, N., ENOMIYA, T., SHIRAISHI, Y. şi NAKAMURA, T., Brevet Japonia 78, III, 026, 1978: C. A. 90, P 54666 y, 1979.
48. DUFF, J. C. şi BILLS, E. J., J. Chem. Soc., 1932, p. 1 987; 1934, p. 1 305
49. DUFF, J. C., J, Chem. Soc., 1941, p. 547.
50. DUFF, J. C., J. Chem. Soc., 1945, p. 276.
51. DUFF, J. C. şi FURNESS, V. I., J. Chem. Soc., 1951, p. 1 512.
52. DUFF, J. C. şi FURNESS, V. I., J. Chem,. Soc. 1952, p. 1 159.
53. ANGYAL, S. J., PENMAN, D. R. şi WARWICK, G. P., J. Chem. Soc., 1957, p. 1 742.
54. OGATA, Y., KAWASAKI, A. şi SUGIURA, F., Tetrahedron, 24, 1968, p. 5 001.
55. SMITH, W. F., J. Org. Chem., 37, 1972, p. 3 972.
56. PROFFT, E. şi KRAUSS, W., Arch. Pharm., 1965, p. 153...
57. NEUMANN, R. şi SASSON, Y., Synthesis, 1986, p. 569.
58. ELTOVA, A. V., ,,Laboratovnii practicum po sintezu promejutocinih productiv i krasitelei", Himia, Leningrad, 1985, p. 341.
59. BAKER, W., MC. OMIE, J.F.W. şi MILES, D., J. Chem. Soc. 1953, p. 820.
60. PEARL, I. A. şi BEYER, D. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, p. 4 263.
61. MERZ, W. K. şi HOTZEL, J., Arch. Pharm., 274, 1936, p. 292.
62. HUNSBERGER, I. M., J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, p. 5 626.
63. MAGER, S. ,,Analiza structurală organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979, p. 68.
64. CEAUŞESCU, E., RĂDOIAŞ, G. şi CĂDĂRIU, T. Odorante şi aromatizante, Chimie. Tehnologie, Aplicaţii. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, p. 127.

Intrat în redacţie: 21.III.1989

recenzii

McGraw-Hill Dictionary of chemistry. **Dicţionarul de chimie McGraw-Hill**, (ed. S. P. Parker), McGraw-Hill Book Company, 1984.

Dicţionarul cuprinde peste 9 000 termeni din 11 domenii ce includ chimia analitică, biochimia, ingineria chimică, cristalografia, geochimia, chimia anorganică, organică şi fizică, precum şi spectroscopia, alături de alte domenii înrudite ale fizicii. Prin aceasta formează un instrument util, care să satisfacă atît scopuri profesionale, cît şi pedagogice, putînd fi recomandat cercetătorilor, chimiştilor, inginerilor chimişti, profesorilor, studenţilor, documentariştilor, care doresc o cunoaştere fundamentală a terminologiei chimice.

D. SERACU

IULIANA POPOVICI
MIHAI I. LAZĂR
DOINA LAZĂR
ADRIANA MIHĂESCU
MARICEL TAŞCĂ
DUMITRU RĂILEANU

Caracterizarea fizico-chimică a unor derivaţi solubili de rutozid

C.Z.: 547.972.35

În continuarea cercetărilor privind sinteza şi caracterizarea fizico-chimică a patru derivaţi solubili de rutozid: Rutin-S, Rutin-Mg, Rutin-cisteină şi Rutacil, pentru determinarea structurii cristalografice, s-au efectuat analize prin difracţie de raze X. Forma şi dimensiunea particulelor, precum şi tendinţa de aglomerare a celor patru derivaţi solubili în apă s-au determinat prin tehnici de microscopie electronică prin transmisie.

Continuing the research regarding the synthesis and the physicochemical characterization of four soluble rutoside derivatives namely, Rutin-S, Rutin-Mg, Rutin cysteine and Rutacil, for t e determination of crystallographic structures, X-ray diffraction analyses have been done. The form and size of the particles and the agglomeration tendency of the four water soluble derivatives have been determined by transmission electronic microscopy.

В продолжение исследований по синтезу и физико-химическим характеристикам четырёх растворимых производных рутозида: Рутина — S, Рутина- Mg, Рутин-цистеина и Рутацила, для определения кристаллографической структуры были проведены анализы при помощи диффракции рентгеновских лучей. Форма и размеры частиц, как и склонность к агломерации упомянутых четырёх водорастворимых производных были определены при помощи трансмиссионной электронной микроскопии.

Importanţa pentru terapeutică a rutozidului (rutin, 5, 7, 3', 4'-tetrahidroxiflavonol-3-ramnoglucozid) se datoreşte proprietăţilor sale de vitamină P, deoarece măreşte rezistenţa vaselor sanguine capilare, diminuează permeabilitatea şi fragilitatea acestora, acţionînd sinergic cu vitamina C.

Rutozidul este indicat sub diferite forme farmaceutice, pentru prevenirea complicaţiilor hemoragice (inclusiv hemoragii retiniene) în ateroscleroză, la hipertensivi, diabetici, uremici, purpură acută şi cronică, glaucom (ca medicaţie adjuvantă) [1, 2].

Insolubilitatea în apă a rutozidului, care creează probleme dificile la prelucrarea sa într-o formă farmaceutică lichidă şi îi conferă o absorbţie digestivă scăzută [3—5], a determinat orientarea cercetărilor în vederea realizării unor derivaţi solubili de rutozid.

Astfel, în lucrări anterioare [6—8], s-au publicat rezultatele cercetărilor privind sinteza şi caracterizarea fizico-chimică a patru derivaţi solubili de rutozid: Rutin-S, Rutin-Mg, Rutin-cisteină şi Rutacil (tabelul 1), stabilindu-se formula de constituţie, raportul ligand-cation, spectrele de absorbţie UV-VIS şi IR, comportarea termică, studii cromatografice.

În continuarea cercetărilor, pentru determinarea structurii cristalografice, s-au efectuat analize prin difracţie de raze X.

Forma şi dimensiunea particulelor, precum şi tendinţa de aglomerare a celor patru derivaţi solubili în apă s-au determinat prin tehnici de microscopie electronică prin transmisie.

Structura cristalografică a fost stabilită la un difractometru de raze X tip HZG 4A-2. Condiţiile de lucru au fost următoarele:

— tensiunea de accelerare, $U = 40$ kV
— intensitatea curentului, $I = 30$ mA
— viteza goniometrului, $V_1 = 2°/\text{min}$
— unghiul de plecare $2\theta = 3°$

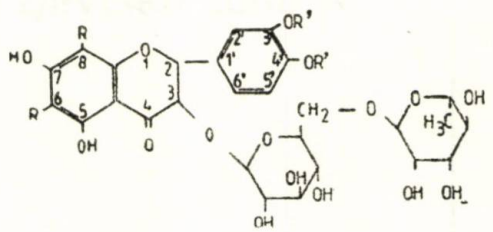
În urma acestor analize, s-a tras concluzia că proba 1 (conform tabelului 1), rutozidul, este o substanţă cristalină 100%, probele 2—5 fiind total amorfe.

Diametrul, forma şi tendinţa la aglomerare a particulelor produselor studiate s-au determinat în urma analizelor prin tehnica microscopiei electronice

Dr. farm. IULIANA POPOVICI, dr. farm. MIHAI IOAN LAZĂR, farm. DOINA LAZĂR, Institutul de Medicină şi Farmacie — Iaşi, Facultatea de Farmacie.
Ing. ADRIANA MIHĂESCU, fiz. MARCEL TAŞCĂ şi fiz. DUMITRU RĂILEANU, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvineşti, Laboratorul de Cercetări Nr. 3, Iaşi.

Tabelul 1

DERIVAŢI DE RUTOZID SOLUBILI ÎN APĂ



Rutozid(5,7,3',4'-tetrahidroxiflavonol-3-ramnoglucozid)

Nr. crt.	Substanţa	Formula brută	Formula structurală	Solubilitate (conf. FR IX)	
				solubil în	insolubil în
1	Rutozid (rutin)	$C_{27}H_{30}O_{16} \cdot 3\,H_2O$	R = H R′ = H	metanol, soluţii alcaline, mai greu solubil în etanol	apă, cloroform, benzen, eter, toluen
2	Rutin–S	$C_{41}H_{56}O_{20}N_2$	R = $-CH_2-NH-(CH_2)_5-COOH$ R′ = H	apă, soluţii alcaline	cloroform, eter
3	Rutin–Mg	$C_{54}H_{58}O_{32}Mg$	R = H R' = H C_4, C_5 > $Mg/_2$	apă, soluţii alcaline	cloroform, eter, benzen, toluen
4	Rutin–cisteina	$C_{35}H_{44}O_{20}N_2S_2$	R = $-CH_2-NH-CH(CH_2SH)-COOH$ R′ = H	apa, soluţii alcaline	cloroform, eter
5	Rutacil	$C_{31}H_{34}O_{18}$	R = H R′ = $-OC-CH_3$	apă, metanol, etanol, soluţii alcaline	cloroform, eter

prin transmisie. S-a utilizat un microscop electronic prin transmisie tip TESLA B.S. — 540.

Pregătirea probelor şi modul de lucru sînt aceleaşi cu cele descrise într-o lucrare anterioară [9], cu precizarea că solventul utilizat de autori pentru aceste determinări este etilenglicolul (în care produsele analizate sînt insolubile).

Din aceste analize se constată următoarele:

— *rutozidul* conţine două tipuri de particule şi anume: nodulare (aproximativ sferice), cu diametrul cuprins în domeniul 0,1—0,3 μm, şi masive (rectangulare neregulate), cu dimensiunea cuprinsă în domeniul 0,6—3 μm;

— *rutin-S* conţine particule de formă nodulară, cu diametrul cuprins în domeniul 0,1—0,9 μm;

— *rutin-Mg* are particule tot de formă nodulară, cu diametrul cuprins într-un domeniu restrîns de valori, şi anume 0,1—0,3 μm;

— compusul *rutin-cisteină* conţine particule de formă nodulară, cu diametrul cuprins într-un domeniu larg de valori, şi anume 0,1—5 μm;

— cel de-al patrulea produs analizat, *rutacilul* conţine tot particule de formă nodulară, cu diametrul cuprins în domeniul 0,25—1.6 μm.

Curbele Gauss de distribuţie a particulelor după dimensiuni a celor cinci produse analizate sînt redate în figurile 1—5.

Se menţionează că particulele produselor analizate prezintă tendinţă mare de aglomerare, cu excepţia rutacilului.

În tabelul 2 se prezintă domeniul de valori şi diametrul particulelor cu ponderea cea mai mare.

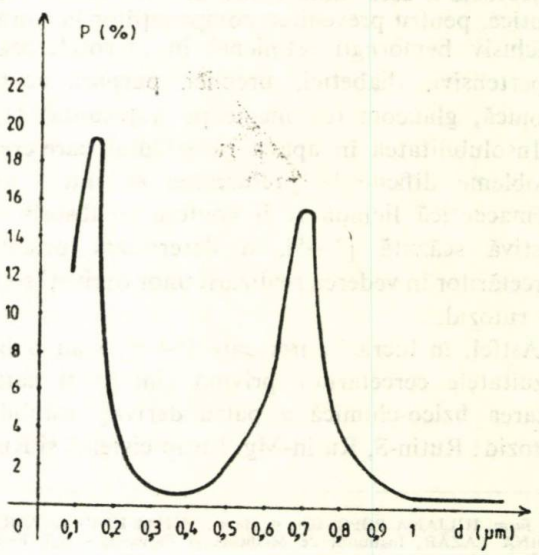


Fig. 1. Curba Gauss de distribuţie după dimensiuni a particulelor de rutozid.

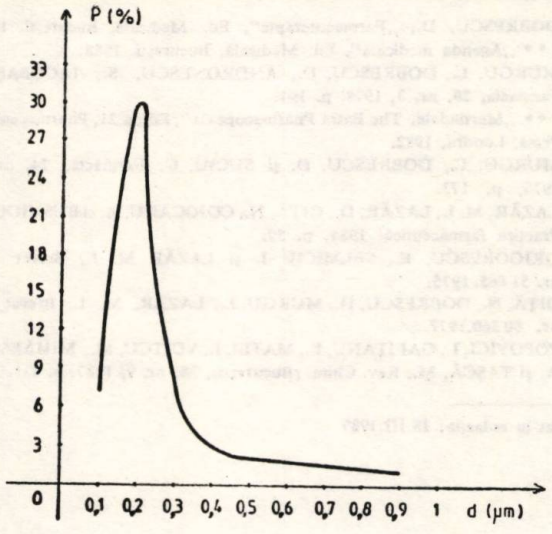


Fig. 2. Curba Gauss de distribuţie după dimensiuni a particulelor de rutin-S.

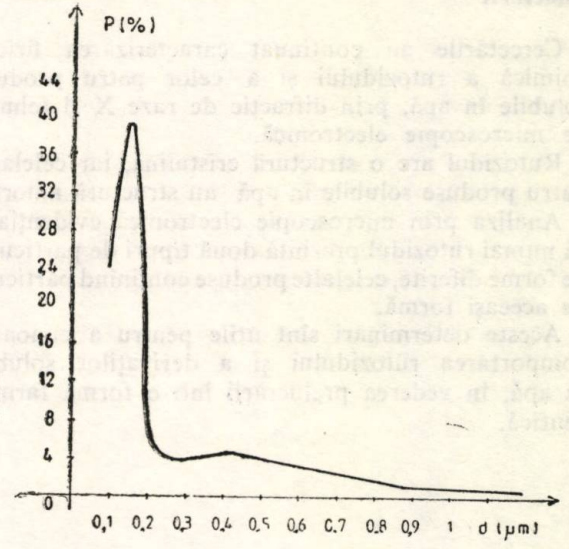


Fig. 4. Curba Gauss de distribuţie după dimensiuni a particulelor de rutin-cisteină.

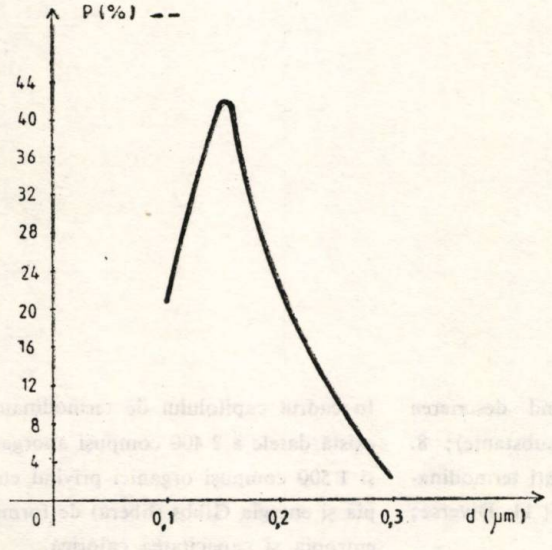


Fig. 3. Curba Gauss de distribuţie după dimensiuni a particulelor de rutin-Mg.

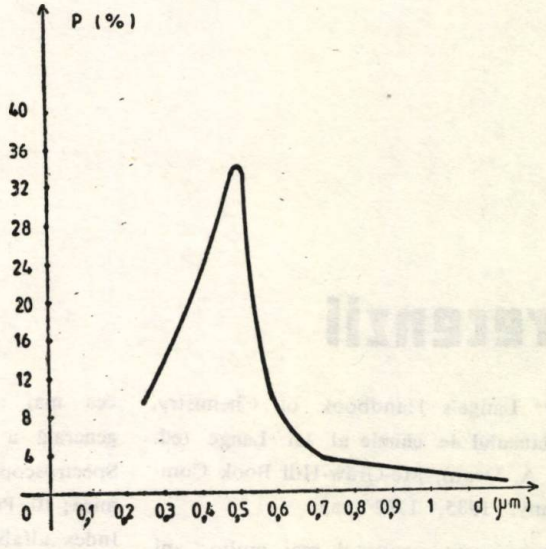


Fig. 5. Durba Gauss de distribuţie după dimensiuni a particulelor de rutacil.

Tabelul 2

DOMENIUL DE VALORI ŞI DIAMETRUL PARTICULELOR DE RUTOZID ŞI DERIVAŢI

Produs analizat	Rutozid	Rutin-S	Rutin-Mg	Rutin-cisteină	Rutacil
Domeniul de distribuţie al particulelor, μm	(0,1—0,3) (0,6—3)	(0,1—0,9)	(0,1—0,3)	(0,1—5)	(0,25—1,6)
Diametrul particulelor cu ponderea cea mai mare, μm	0,15 0,7	0,2	0,15	0,15	0,5
Ponderea, %	19,4 15,53	29,75	43,60	38,46	35,87

Concluzii

Cercetările au continuat caracterizarea fizico-chimică a rutozidului şi a celor patru produse solubile în apă, prin difracţie de raze X şi tehnici de microscopie electronică.

Rutozidul are o structură cristalină, iar celelalte patru produse solubile în apă au structură amorfă.

Analiza prin microscopie electronică evidenţiază că numai rutozidul prezintă două tipuri de particule, de forme diferite, celelalte produse conţinînd particule de aceeaşi formă.

Aceste determinări sînt utile pentru a cunoaşte comportarea rutozidului şi a derivaţilor solubili în apă, în vederea prelucrării într-o formă farmaceutică.

Bibliografie

1. DOBRESCU, D., „Farmacoterapie", Ed. Medicală, Bucureşti, 1981.
2. * * * „Agenda medicală", Ed. Medicală, Bucureşti, 1988.
3. MURGU, L., DOBRESCU, D., ANDRONESCU, S., IACOBAŞ, S. Farmacia, **26**, nr. 3, 1978, p. 194.
4. * * * „Martindale. The Extra Pharmacopoeia", Ediţia 21, Pharmaceutical Press, Londra, 1982.
5. MURGU, L., DOBRESCU, D. şi SUCIU, C. Farmacia, **24**, nr. 3, 1976, p. 173.
6. LAZĂR, M. I., LAZĂR, D., OIŢĂ, N., COJOCARU, Z. şi BUSUIOC, I., Practica farmaceutică, 1981, p. 59.
7. GRIGORESCU, E., SELMICIU I. şi LAZĂR M. I., Brevet RO nr. 51 865, 1975.
8. OIŢĂ, N., DOBRESCU, D., MURGU, L., LAZĂR, M. I., Brevet RO nr. 80 360,1977.
9. POPOVICI, I., GAFIŢANU, E., MATEI, I., VOITCU, M., MIHĂESCU, A. şi TAŞCĂ, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 9, 1987, p. 838.

Intrat în redacţie: 18.III.1989

recenzii

*** Lange's Handbook of Chemistry, **Manualul de chimie al lui Lange** (ed. J. A. Dean), Mc-Graw-Hill Book Company, 1985, 1792 pag.

Cartea este rezultatul mai multor ani de experienţă în compilarea şi editarea datelor utile în chimie, fiind la ora actuală o referinţă cu renume mondial şi o sursă de încredere în lumea informaţiei chimice. Caracteristice sînt tabelele uşor de citit, prezentate într-o formă accesibilă, descrierile concise şi un index de subiecte exhaustiv. Prezenta ediţie (a XIII-a) a fost revăzută în privinţa definiţiilor conform previziunilor IUPAC 1979.

Cartea este alcătuită din următoarele capitole: 1. Matematică; 2. Informaţii generale şi tabele de conversii; 3. Structură atomică şi moleculară; 4. Chimie anorganică; 5. Chimie analitică; 6. Electrochimie; 7. Chimie organică (secţiunea cea mai mare, cuprinzînd descrierea generală a peste 7 600 substanţe); 8. Spectroscopie; 9. Proprietăţi termodinamice; 10. Proprietăţi fizice; 11. Diverse; Index alfabetic.

În capitolul de chimie organică, substanţele sînt trecute în ordine alfabetică, avînd trecute numele, formula structurală, masa moleculară, numărul Beilstein, densitatea, indicele de refracţie, punctul de topire, cel de fierbere, punctul de inflamabilitate, solubilitatea în apă şi în diferiţi solvenţi organici. Pentru substanţe cu structură ambiguă sau prea complexă, la baza paginii respective s-a trecut şi formula structurală. În cazul în care o substanţă posedă mai multe denumiri, acestea sînt trecute, de asemenea, la baza paginii respective, în ordine alfabetică.

În cadrul capitolului de termodinamică există datele a 2 400 compuşi anorganici şi 1 500 compuşi organici privind entalpia şi energia Gibbs (liberă) de formare, entropia şi capacitatea calorică.

Lucrarea reprezintă una din sursele de informare într-un singur volum de maximă extindere, permiţînd găsirea celor mai diferite date cum sînt estimarea presiunii aburilor la diferite temperaturi, pentru substanţe anorganice şi organice — datele ecuaţiei Antoine; produsele de solubilitate; constantele de formare ale complecşilor metalici atît anorganici, cît şi organici; volumele critice, alături de alte date critice, ca temperatura şi presiunea; conductanţa echivalentă; constantele Hammett şi Taft etc.

D. SERACU

RODICA-MARIANA ION
LUCIAN TEODORESCU
CRISTINA MANDRAVEL
ELENA VOLANSKI
MIHAELA HILLEBRAND

Degradarea fotosensibilizatorilor porfirinici utilizaţi la conversia energiei solare în energie chimică

C.Z.: 620.97:547.979.733

Se studiază fotosensibilizatori din clasa porfirinelor utilizaţi în reacţii de conversie şi stocare de energie solară: tetrafenilporfina (TPP), tetrafenilporfinatul de zinc (TPP-Zn), tetranaftilporfina (TNP) şi tetranaftilporfinatul de zinc (TNP-Zn), care pot prezenta fenomenul de fotodegradare în prezenţă de oxigen. Se evidenţiază influenţa meso-substituenţilor şi a complexării cu metale divalente în procesul de fotodegradare a porfirinelor studiate, precum şi metodele de analiză utilizate pentru caracterizarea produselor de fotodegradare.

Photosensitizers of the porphyrin class used for solar energy conversion and storage reactions have been studied, namely: the tetraphenyl porphin, (TPP), the zinc tetraphenylporphinate (TPP-Zn), the tetranaphthylporphin (TNP) and the zinc tetranaphthylporphinate (TNP-Zn) which may be photodegraded in the presence of the oxygen. The influence of the meso-substituents and the complexation with divalent metals during the photodegradation process of the studied porphyrins, as well as the analysis methods for the characterization of the photograded products have been rendered evident.

Изучаются фотосенсибилизаторы класса порфиринов, используемые в реакциях превращения и хранения солнечной энергии: тетрафенилпорфин (ТФП), тетрафенилпорфинат цинка (ТФЖ-Zn), тетранафтилпорфин (ТНП), и тетранафтилпорфинат цинка (ТНП-Zn), которые могут проявлять феномен фотодеградации в присутствии кислорода. Подчеркивается влияние мезо-заместителей и комплексообразования с двухвалентными металлами в процессе фотодеградации изученных порфиринов, а также методы анализа, используемые для определения характеристик продуктов фотодеградации.

Cele mai multe reacţii de conversie şi stocare a energiei solare implică prezenţa unui fotosensibilizator, care să asigure transferul de energie necesar reacţiei [1].

Una dintre condiţiile esenţiale pe care trebuie să le îndeplinească un fotosensibilizator se referă la fotostabilitatea acestuia în timpul reacţiei fotochimice.

Printre fotosensibilizatorii mai des utilizaţi în reacţiile de conversie şi de stocare a energiei luminoase se remarcă compuşii din clasa porfirinelor (fig. 1).

În studiul efectuat s-a analizat comportamentul cîtorva fotosensibilizatori porfirinici (TPP, TPP-Zn, TNP, TNP-Zn) la iradierea în timp cu radiaţie solară şi în prezenţa oxigenului atmosferic.

Partea experimentală

1. *Aparatura şi tehnica de lucru*

Soluţiile de porfirine au fost introduse în celule de reacţie cu pereţi dubli (răcire cu apă) şi au fost iradiate în focarul unei oglinzi parabolice expuse la soare (concentrare de circa cinci ori).

Spectrele de absorbţie au fost determinate cu un spectrofotometru UV-VIS SPECORD M-40 şi cu un spectrofotometru SPEKOL 10 Carl Zeiss Yena.

Spectrele în infraroşu au fost determinate cu spectrofotometrele IR-71 şi IR-75 Carl Zeiss Jena.

2. *Materialele utilizate*

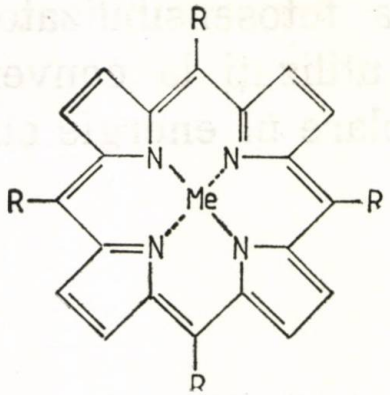
Tetrafenilporfina (TPP) a fost sintetizată după A d l e r [2], prin condensarea aldehidei benzoice cu pirol, în mediu de acid propionic. Purificarea a fost realizată prin tratare cu 2,3-diclor-5,6-dicianobenzochinonă [13].

Tetranaftilporfina (TNP) a fost preparată după A d l e r [2], alfa-naftaldehida utilizată fiind sintetizată pornind de la naftalină [4 ,5].

Complecşii cu zinc au fost preparaţi prin tratarea TPP şi TNP cu acetat de zinc în mediu de piridină [3].

În vederea studierii modificărilor structurale ale porfirinelor, s-au urmărit schimbările spectrale înregistrate spectrofotometric în urma expunerii repe-

Chim. RODICA MARIANA ION şi dr. ing. LUCIAN TEODORESCU, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Conf. dr. chim. CRISTINA MANDRAVEL, dr. chim. ELENA VOLANSKI şi dr. chim. MIHAELA HILLEBRAND, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.



Porfirina	R	Me
TPP	fenil	-
TPP Zn	fenil	zinc
TNP	α naftil	-
TNP Zn	α naftil	zinc

Fig. 1. Structura macrociclului porfirinic.

tate la lumină solară integrală a soluţiilor în benzen, timpul total de iradiere fiind de 10 h.

Ca solvent a fost utilizat benzenul (Reactivul), liber de tiofen, care a fost purificat prin distilare şi uscare pe sodiu metalic.

Rezultate şi discuţii

Spectrele de absorbţie în vizibil ale porfirinelor şi derivaţilor lor constau dintr-o bandă de absorbţie foarte intensă, situată la lungimi de undă mici (400 nm), numită banda Soret, şi mai multe benzi situate la lungimi de undă mari (500—700 nm), notate I, II, III, IV la porfirinele bază liberă şi alfa şi beta, la metaloporfirine.

În cazul TPP şi TNP, se observă că acestea prezintă spectre de tip „aetio", în care intensitatea celor patru benzi dispuse spre lungimi de undă mari urmează ordinea IV > III > II > I (fig. 2). În cazul TNP, se observă asemănarea spectrului de absorbţie în vizibil cu cel al TPP, benzile fiind mai largi şi asimetrice.

În spectrele complecşilor TPP şi TNP cu zincul, se observă distinct cele două benzi alfa şi beta în regiunea 500—700 nm şi banda Soret la lungimi de undă în jurul valorii de 420 nm (fig. 3).

Modificarea spectrului de absorbţie al unei probe de TPP 10^{-4} M în soluţia benzenică supusă iradierii se observă în figura 4. Din spectrul de absorbţie se observă scăderea considerabilă a intensităţii benzii Soret şi dispariţia aproape completă a celorlalte patru benzi din regiunea 500—700 nm. Apare, în schimb, absorbţie în domeniul 800—900 nm.

Soluţia de TPP fotodecolorată a fost supusă procesului de evaporare a solventului. Spectrul IR al reziduului a fost obţinut prin tehnica pastilării

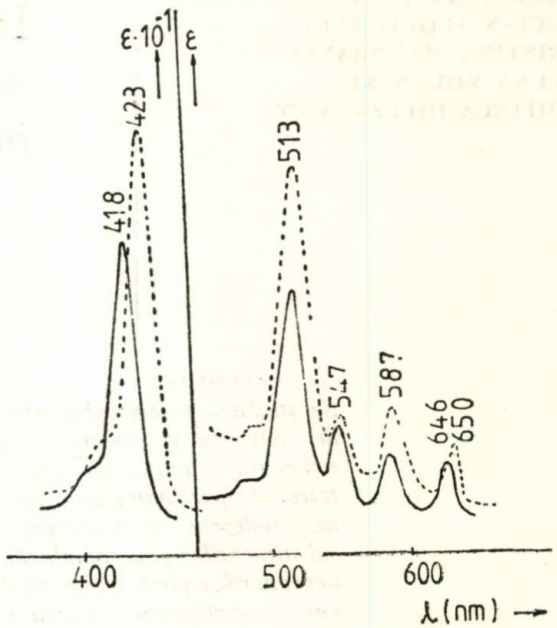


Fig. 2. Spectrul de absorbţie în vizibil al TPP (—) şi TNP (. . .)

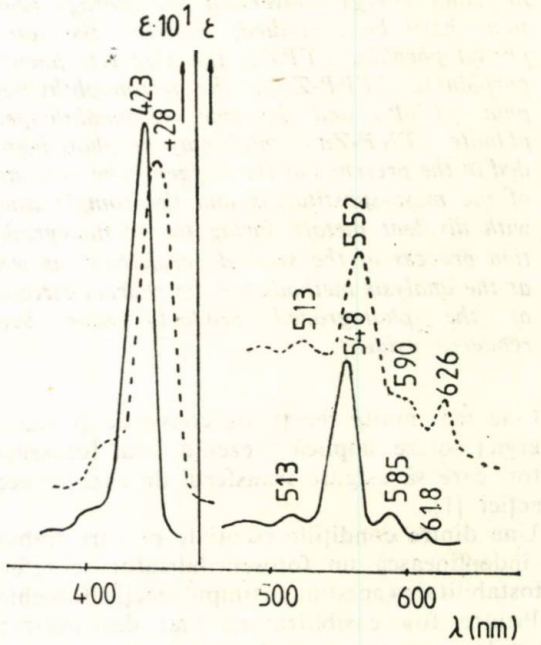
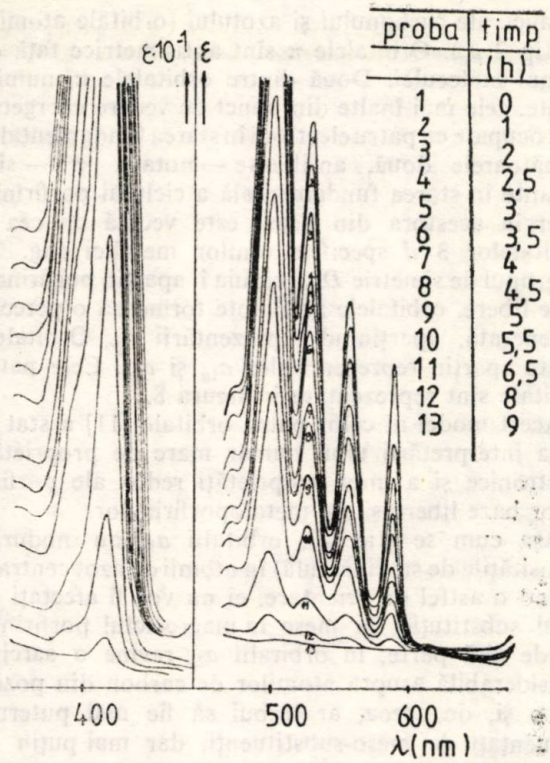


Fig. 3. Spectrul de absorbţie în vizibil al TPP-Zn (—) şi TNP-Zn (. . . .).

în KBr [6, 7]. Numai în proba de TPP iradiată se observă apariţia benzii de la 1 730 cm^{-1}, caracteristică unei grupări ceto-amidice. Se observă, de asemenea, intensificarea şi lărgirea benzii de la 3 200 cm^{-1}, corespunzătoare apariţiei în sistem a unor grupări NH pirolice necuplate prin legături de hidrogen. Prezenţa în spectru a frecvenţei de la 1 730 cm^{-1} denotă ruptura ireversibilă a macrociclului porfirinic, cu apariţia în sistem a unei grupări cetonice, ca în figura 5.

La iradierea unei soluţii de Zn-TPP 10^{-4}M în soluţie benzenică, se observă un proces rapid de fotodecolorare, spectrul de absorbţie în vizibil



proba	timp (h)
1	0
2	1
3	2
4	2,5
5	3
6	3,5
7	4
8	4,5
9	5
10	5,5
11	6,5
12	8
13	9

Fig. 4. Modificarea spectrului de absorbţie al TPP 10^{-4}M supus iradierii.

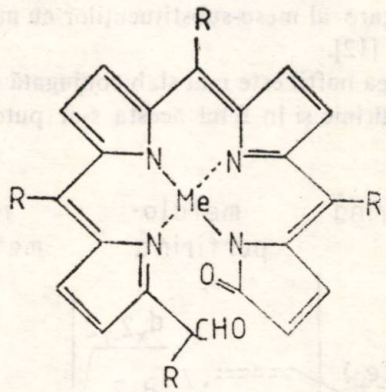
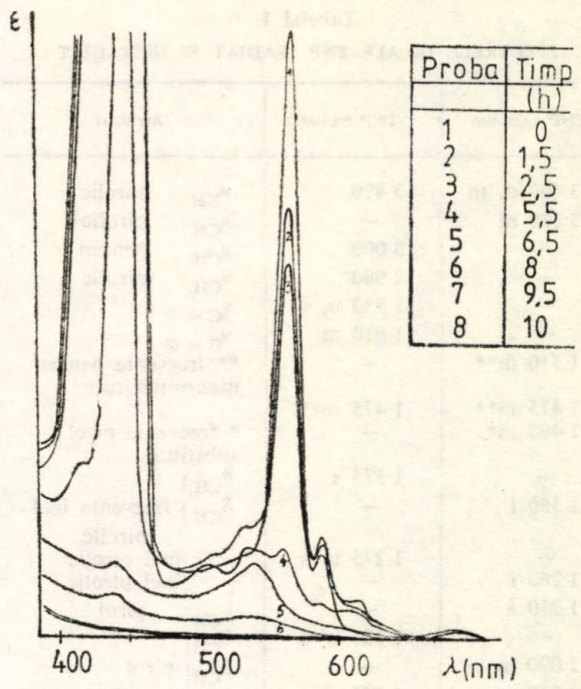


Fig. 5. Structura produsului de fotodegradare al compuşilor porfirinici.

suportînd modificări esenţiale (fig. 6). Se constată dispariţia completă a benzilor de absorbţie din domeniul 500—900 nm şi doar o uşoară absorbţie la banda Soret. Spectrul de absorbţie în IR, obţinut în acelaşi mod ca în cazul TPP, prezintă diferenţieri importante în proba de Zn-TPP iradiată, faţă de proba Zn-TPP neiradiată. Prezenţa în sistemul macrociclic porfirinic a Zn (metal divalent) duce la concluzia că interacţiunea cu ionul metalic provoacă apariţia unor moduri de vibraţie noi diferite de cele ale TPP şi că multe dintre absorbţiile slabe remarcate în spectre sînt benzi de combinaţie. Se observă că nu apar absorbţii în domeniul 3 300—3 350 cm^{-1}, în regiunea vibraţiilor porfirinice de întindere N—H cuplate prin legături de hidrogen,



Proba	Timp (h)
1	0
2	1,5
3	2,5
4	5,5
5	6,5
6	8
7	9,5
8	10

Fig. 6. Modificarea spectrului de absorbţie al TPP-Zn 10^{-4}M supus iradierii.

ceea ce este pe deplin justificat, deoarece metalul este cel implicat în legătura cu atomii de azot pirolici. S-a constatat că şi proba de Zn-TPP iradiată prezintă o bandă de intensitate medie la frecvenţa de 1 710 cm^{-1}. Cum prezenţa acestei benzi indică fotodegradarea compusului, se confirmă astfel faptul, remarcat prin spectrofotometria în vizibil, că TPP-Zn este foarte instabil şi suferă un proces de fotodegradare.

În regiunile 1 000—400 cm^{-1}, în TPP-Zn neiradiată sînt prezente absorbţiile datorate unor moduri de vibraţie scheletale ale porfirinelor, dependente de natura metalului. Se constată că după iradiere dispar frecvenţele caracteristice legăturii azot-metal din această regiune.

Studiul privind fotodegradabilitatea s-a efectuat şi la tetranaftilporfirină, respectiv la complexul acestuia cu zincul. S-a constatat un proces mai rapid de fotodegradare (probabil datorat existenţei ca meso-substituent a grupării naftil, care este mai reactivă decît nucleul fenil). Apariţia procesului de fotodegradare la iradierea cu radiaţia solară concentrată este evidenţiată, la fel ca şi în cazul TPP, prin scăderea aproape de zero a benzilor de absorbţie din spectrul de absorbţie în vizibil.

Din punctul de vedere al analizelor efectuate, din spectrul de absorbţie se constată că TNP iradiat se caracterizează prin prezenţa unor benzi în regiunea 1 820—1 635 cm^{-1}, benzi care nu apar la TNP neiradiat (tabelul 1).

Spectrele IR ale complexului TNP-Zn iradiat cu radiaţie solară concentrată denotă faptul că odată cu creşterea timpului de iradiere apar însemnate deplasări în poziţia şi intensitatea benzilor observabile în spectru. Acestea fac posibilă afirmaţia că s-au petrecut transformări semnificative, traduse prin

Tabelul 1

SPECTRELE IR ALE TNP IRADIAT ŞI NEIRADIAT

TNP neiradiat	TNP iradiat	Atribuiri
3 400 u, m	3 490	ν_{NH} pirolic
3 100 m	—	ν_{CH} pirolic
—	3 000	ν_{CH} benzen
—	2 900	ν_{CH} pirolic
—	1 730 u, s	$\nu_{C=O}$
—	1 610 m	$\nu_{C=C}$
1 510 m**	—	** frecvenţe benzen monosubstituit
1 475 m**	1 475 m**	
1 400 m*	—	* frecvenţe pirol substituit
—	1 375 s	δ_{CH_3}
1 350 i	—	δ_{CH} frecvenţa inel pirolic
—	1 275 u, s	γ inel pirolic
1 260 i	—	γ inel pirolic
1 230 s	—	β_{CH} pirol
—	1 125 u, s	δ_{CH}
1 090 m	—	β_{CH} pirol
1 040 s	1 060 m	β_{CH} pirol
—	1 000 u, s	δ_{CH}
780 i*	—	* H adiacenţi în
760 u, m*	—	naftalină

Tabelul 2

SPECTRELE IR ALE TNP-Zn IRADIAT ŞI NEIRADIAT

TNP-Zn neiradiat	TNP-Zn iradiat	Atribuiri
—	3 200	ν_{NH} pirolic
2 900	2 920 m	ν_{C-H} arilic
2 850	—	ν_{C-H}
2 300	—	$\nu_{NH...N}$
—	1 725	$\nu_{C=O}$
—	1 600	$\nu_{C=C}$
—	1 350 m	δ_{CH} inel pirolic
—	1 030 m	β_{CH} inel pirolic
820	—	δ_{CH} deformare în
850	—	afara planului
750	—	
680	—	
600	—	
450	—	$\nu_{Metal-N}$

apariţia grupării carbonil în regiunea 1 730 cm^{-1}, ca un rezultat al fotodegradării. De asemenea, în spectrul IR al TNP-Zn iradiat se remarcă dispariţia frecvenţelor caracteristice legăturilor azot — metal.

În acord cu datele experimentale obţinute, se încearcă o explicare a reactivităţii porfirinelor studiate, ţinîndu-se seamă şi de lucrările publicate asupra structurii electronice a unor astfel de sisteme [8—10].

Structura electronică a ciclului porfirinic poate fi descrisă cu ajutorul unui ansamblu de electroni de valenţă care se împart în electroni σ şi π, repartizaţi în orbitalele moleculare. Orbitalele de tip σ, localizate între atomi adiacenţi, sînt situate în planul ciclului porfirinic şi sînt puternic legate. Orbitalele π sînt delocalizate la nivel de ciclu porfirinic şi sînt descrise ca nişte combinaţii liniare de orbitale atomice ale carbonului şi azotului (orbitale atomice de tip 2 p_z). Orbitalele π sînt antisimetrice faţă de planul moleculei. Două dintre orbitalele π, numite liante, cele mai înalte din punct de vedere energetic, sînt ocupate cu patru electroni în starea fundamentală; următoarele două, antiliante — notate π^* — sînt vacante în starea fundamentală a ciclului porfirinic. Energia acestora din urmă este vecină cu cea a orbitalelor 3 *d* specifice ionilor metalici (fig. 7). În grupul de simetrie D_{4h}, căruia îi aparţin porfirinele baze libere, orbitalele antiliante formează o pereche degenerată, aparţinînd reprezentării e_g. Orbitalele liante aparţin reprezentărilor a_{1u} şi a_{2u}. Cele patru orbitale sînt reprezentate în figura 8.

Acest model al celor patru orbitale [11] a stat la baza interpretării unui număr mare de proprietăţi electronice şi a unor proprietăţi redox ale porfirinelor baze libere şi ale metaloporfirinelor.

Aşa cum se ştie [8], orbitalii a_{1u} au nodurile (densităţile de sarcină nulă) în atomii de azot centrali. Avînd o astfel de orientare, ei nu vor fi afectaţi de tipul substituţiei în meso la macrociclul porfirinic. Pe de altă parte, în orbitalii a_{2u} revine o sarcină considerabilă asupra atomilor de carbon din poziţia meso şi, de aceea, ar trebui să fie mai puternic influenţaţi de meso-substituenţi, dar mai puţin de substituenţii din poziţiile α sau β din inelul pirolic.

Efectul modificărilor provocate de substituenţii ciclului este însă mult mai complicat decît un simplu efect inductiv de sarcină. Se ţine cont şi de efectul de conjugare al meso-substituenţilor cu macrociclul porfirinic [12].

Gruparea naftil este mai slab conjugată cu macrociclul porfirinic şi în felul acesta s-ar putea explica

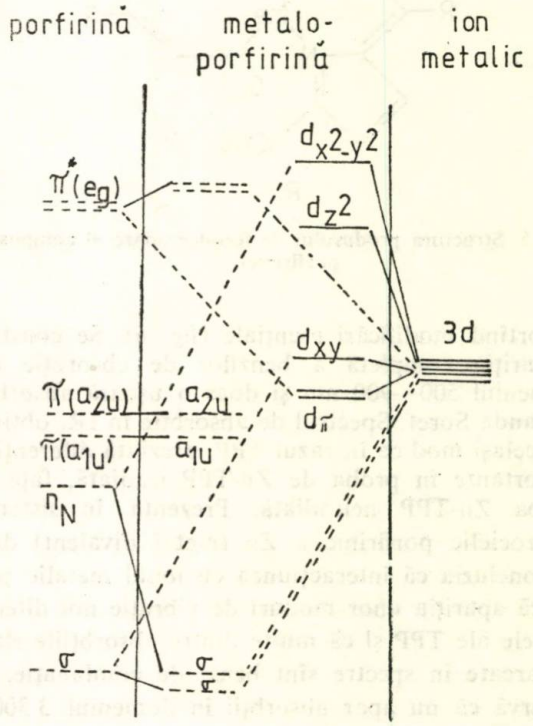


Fig. 7. Distribuţia orbitalelor la porfirina bază liberă, metaloporfirină şi ionul metalic central.

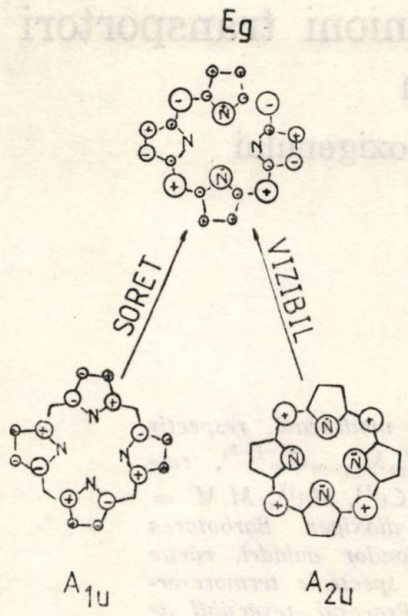


Fig. 8. Tranziţiile electronice ale complecşilor metalici porfirinici.

reactivitatea ridicată a TNP, comparativ cu TPP, faţă de atacul oxigenului.

Prin complexare cu un metal divalent, nucleul porfirinic pierde doi protoni de la atomii de azot pirolici, rezultînd o specie dianionică. În plus, apare o delocalizare a orbitalelor moleculare ale ciclului porfirinic. Gradul de delocalizare creşte cu cît metalul este mai electronegativ, iar obitalul a_{2u} este progresiv stabilizat prin intereacţiunea acestuia cu orbitalul p_z neocupat al metalului.

Deci, interacţiunea configuraţională care se manifestă aici este de aşteptat să scadă, deoarece orbitalul a_{2u} este stabilizat de metale electronegative. O parte din densitatea de electroni π, localizată pe orbitalul p_z al metalului, se poate, însă, întoarce la ciclul porfirinic, cauzînd o creştere a energiei orbitalului a_{2u}. Acest orbital determină o sarcină mult mărită la carbonii meso, ceea ce conduce la o reactivitate ridicată la poziţiile meso ale complecşilor metalici ai porfirinei, faţă de cei ai porfirinelor baze libere.

Astfel se explică reactivitatea mai mare a complecşilor metalici cu Zn ai celor două porfirine la atacul oxigenului. Susceptibilitatea mărită a TNP-Zn, comparativ cu TPP-Zn, la atacul oxigenului molecular se datoreşte densităţii de sarcină mai mari induse de meso-substituentul naftil.

Concluzii

Studiul efectuat a urmărit stabilirea fotostabilităţi porfirinelor, acestea urmînd să fie utilizate ca fotosensibilizatori în reacţii de conversie fotochimică şi stocare a energiei solare.

Experimentările efectuate au demonstrat că porfirinele expuse la lumină se degradează în prezenţa oxigenului dizolvat în soluţie. Analiza spectrelor de absorbţie în vizibil a condus la obţinerea de informaţii privind stabilitatea probelor de porfirine.

În seria tetrafenilporfirinei, s-a constatat că introducerea unui metal divalent în interiorul ciclului porfirinic produce o destabilizare tradusă prin creşterea vitezei de fotodegradare faţă de porfirina bază liberă.

Modificarea substituenţilor meso (naftil faţă de fenil) duce la creşterea vitezei de fotodegradare — gruparea naftil fiind mai reactivă decît gruparea fenil.

De asemenea, s-a constatat că din seria celor doi complecşi cu zincul ai TPP şi TNP, TNP-Zn este mai uşor fotodegradabil decît TPP-Zn.

Bibliografie

1. TEODORESCU, L., ION, R. M., BĂDICA, D. şi BELSADSKI, M., Rev. Chim., (Bucureşti) nr. 3, 1988, p. 132.
2. ADLER, A.D., J. Org. Chem., 32, 1966, p. 476.
3. DOROUGH, G. D. şi HUENNEKENS, F. N., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 4315.
4. * * * Organic Synthesis, 24, 1944, p. 30.
5. * * * Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie, VII, nr. 1, 1978, p. 198.
6. NAKAMOTO, K., „Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds", John Willey, London, 1964.
7. AVRAM, M. şi MATEESCU, Gh. D. „Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.
8. MOMENTEANU, M., Teză de doctorat. Paris, 1971, p. 34.
9. ZERNER, M., GOUTERMAN, M. şi KOBAYASHI, H., Theoret. Chim. Acta. , 6, 1966, p. 363.
10. CHEN, I., J. Mol. Spectr. 23, 1967, p. 144.
11. SHELNUTT, J.A. şi ORITZ, V., J. Phys. Chem., 89, 1985, p. 4 733.
12. GOUTERMAN, M., J. Chem. Phys, 30, 1959. p. 1 139.
13. BARNETT, G. H., HUDSON, M. F. şi SMITH, K, M, J. Chem. Soc. Perkin. Trans, I, 1975, p. 1 401.

Intrat în redacţie: 12.VI.1989

ADRIAN PĂTRUŢ
GHEORGHE MARCU
ALEXANDRU BOTAR

Heteropolianioni transportori de dioxigen

III. Fixarea dioxigenului

C.Z.: 546—386: 546. 21

Heteropolianionii anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(-6)}$, *respectiv,* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV} ; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M' = W^{VI}$, Mo^{VI}) *sînt transportori sintetici de dioxigen. Barbotarea de* O_2 *în soluţiile în toluen ale heteropolianionilor anhidri, răcite în prealabil, determină modificări cromatice şi spectrale termoreversibile, care dovedesc fixarea* O_2 *ca ligand. Procesul reversibil de fixare a* O_2 *se desfăşoară în două etape. În prima etapă,* O_2 *este fixat ca ligand în poziţia de coordinare terminală vacantă a heteroatomului secundar Z. În etapa a doua, heteroatomul secundar* Z^{2+} *este oxidat parţial la* Z^{3+}, *printr-un mecanism de transfer de electroni prin sfera internă către* O_2 *fixat ca ligand.*

The anhydrous heteropolyanions with modified Keggin and modified Dawson structure, of the formula $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$ *and* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$, *respectively (*$X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}, M, $M' = W^{VI}$, Mo^{VI}*), are synthetic dioxygen carriers. The bubbling of the* O_2 *in the solutions of the anhydrous heteropolyanion in toluene, previously cooled, determines thermoreversible chromatic and spectral modifications, which ascertain the fixation of* O_2 *as a ligand. The reversible process of* O_2 *fixation develops in two steps: in the first step, the* O_2 *is fixed as a ligand in the vacant terminal coordination site of the Z heteroatom ; in the second step, the* Z^{2+} *heteroatom is partially oxidized to* Z^{3+}, *according to an inner-sphere electron transfer to the* O_2 *fixed as a ligand.*

Безводные гетерополианионы имеющие видоизменённую структуру Кеггина, соответственно Даусона и общие формулы: $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$ *соответственно:* $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^{V}$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M' = W^{VI}$, Mo^{VI}) *являются синтетическими переносчиками дикислорода. Барботирование* O_2 *через толуольные растворы безводных гетерополианионов, предварительно приготовленные, вызывает хроматические и спектральные термообратимые изменения, которые доказывают фиксирование* O_2 *как лиганда. Обратимый процесс фиксирования* O_2 *протекает в два этапа. На первом этапе* O_2 *фиксируется как лиганд в концевом свободном координационном положении вторичного гетероатома Z. На втором этапе вторичный гетероатом* Z^{2+} *частично окисляется до* Z^{3+} *через механизм переноса электронов через внутреннюю сферу, к зафиксированному как лиганд* O_2.

Transportori sintetici de dioxigen

Printre preocupările moderne, de actualitate, ale chimiei compuşilor de coordinare se remarcă studiul unor combinaţii capabile de a fixa reversibil dioxigen (oxigen molecular; O_2). Prin analogie cu transportorii naturali de dioxigen, ca hemoglobina, hemocianina sau mioglobina, cu rol esenţial în desfăşurarea unor procese specifice biosului, compuşii de coordinare sintetizaţi, care dispun de această proprietate, sînt denumiţi transportori sintetici de dioxigen. Ei prezintă atît importanţă teoretică, oferind modele de studiere a proceselor naturale de oxigenare reversibilă, cît şi importanţă practică, de exemplu la obţinerea oxigenului de înaltă puritate, respectiv la generarea acestuia în cataliza omogenă şi heterogenă [1].

Nota II (2) a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti) 41, nr. 1, 1990, p. 19.

Dr. chim. ADRIAN PĂTRUŢ şi dr. chim. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof. dr. chim. GHEORGHE MARCU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pentru a fixa O_2, un compus de coordinare trebuie să întrunească două condiţii minime:

— să fie nesaturat din punctul de vedere al coordinării (sau cel puţin să genereze în soluţie specii nesaturate);

— să conţină în sfera de coordinare liganzi aşanumiţi slabi (voluminoşi, donori σ, uşor polarizabili).

De obicei, aceste condiţii sînt necesare, dar nu şi suficiente, pentru calitatea de transportor de dioxigen.

Majoritatea combinaţiilor dioxigenice, denumite şi aducţi dioxigenici, se formează prin fixarea O_2 de către compuşi de coordinare ai unor metale tranziţionale cu mai multe numere de oxidare posibile (mangan, fier, cobalt, nichel, cupru, ruteniu, osmiu, iridiu, platină) [2]. Dintre aducţii dioxigenici cunoscuţi, cei ai cobaltului (II) şi manganului (II) prezintă importanţă particulară, oferind speranţele cele mai îndreptăţite în sfera aplicativă.

Ţinînd cont de posibilităţile aplicative largi ale heteropolianionilor (HPA), unii cercetători au verificat capacitatea acestora de a funcţiona ca transportori sintetici de dioxigen. Pînă în prezent, rezultatele acestor cercetări s-au concretizat într-un număr restrîns de lucrări şi brevete [3—6].

HPA care fac obiectul acestei lucrări sînt transportori sintetici de dioxigen. Cea de-a patra şi, totodată, ultima parte a lucrării este dedicată fixării dioxigenului.

Rezultate şi discuţii

Prin eliminarea moleculei de apă de constituţie, HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, cu formula cadru $XZM_mM'_{11-m}O_{39}^{5-(6-)}$, respectiv $P_2ZM_nM'_{17-n}O_{61}^{8-}$ ($X = P^V$, Si^{IV}; $Z = Co^{II}$, Mn^{II}; $M,M' = W^{VI}$, Mo^{VI}), conţin în edificiul structural o poziţie de coordinare liberă, care le conferă un caracter nesaturat pronunţat şi o reactivitate particulară. Cercetările efectuate s-au orientat spre verificarea capacităţii HPA anhidri de a fixa O_2 în această poziţie.

Practic, s-a barbotat O_2 în soluţiile în toluen ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale HPA anhidri, răcite cu azot lichid, la temperaturi situate, de la caz la caz, sub —15°C sau chiar sub —50°C. După cîteva secunde de barbotare de O_2, se constată o modificare semnificativă a culorii soluţiilor:

— de la verde la roşu-portocaliu (pentru $Z = Co^{II}$);

— de la galben-auriu la roşu-purpuriu (pentru $Z = Mn^{II}$).

Modificările de culoare exprimă o modificare corespunzătoare a simetriei grupului cromofor, care conţine heteroatomul secundar Z, prin ocuparea poziţiei de coordinare libere de o moleculă de O_2. Pentru a lămuri o serie de aspecte ale proceselor care se desfăşoară, s-au înregistrat spectrele de absorbţie electronică în vizibil ale soluţiilor în toluen ale sărurilor de tetraalchilamoniu ale HPA anhidri, imediat după barbotarea de O_2. Ele au fost comparate cu spectrele corespunzătoare, înregistrate înainte de barbotarea de O_2 şi prezentate în această lucrare.

În cazul HPA cu $Z = Co^{II}$, barbotarea de O_2 în soluţie determină modificări sensibile în alura generală a spectrelor şi deplasări ale poziţiei maximelor de absorbţie, care nu sînt uşor de interpretat prin raportare la spectre cunoscute ale unor compuşi ai cobaltului(II) cu structură asemănătoare grupului cromofor.

Spectrele de absorbţie în vizibil ale HPA cu $Z = Mn^{II}$ ca atare sînt puţin interesante, deoarece benzile de tranziţii d—d, interzise de regulile de selecţie de spin şi Laporte, de intensitate foarte scăzută, sînt mascate de banda de trasfer de sarcină prelungită excesiv în vizibil. Barbotarea de O_2 în soluţiile acestor HPA anhidri determină modificări cromatice, datorate slăbirii benzii de transfer de sarcină şi conturării unei benzi largi, intense, cu maximul de absorbţie situat la ~20 kK. (~500 nm), caracteristică pentru compuşii ionului Mn^{3+} înconjurat de 6 liganzi, în general, şi pentru HPA cu $Z = Mn^{III}$, în particular [7].

În figura 1 este prezentat, spre exemplificare, spectrul de absorbţie în vizibil al HPA $PMn^{II}W_{11}O_{39}^{5-}$ înainte şi după barbotarea de O_2.

După încetarea barbotării de O_2, culoarea şi spectrul de absorbţie în vizibil iniţial ale soluţiilor HPA anhidri se restabilesc integral în următoarele condiţii:

— încălzire la temperatura camerei (în 10—15min.);

— trecerea unui curent de azot în soluţie (în 30 s);

— încălzire la flacără deschisă (în cîteva secunde), sugerînd astfel reducerea heteroatomului secundar la numărul de oxidare iniţial şi eliberarea O_2, care fusese fixat ca ligand.

Existenţa unui proces de fixare-eliberare a O_2 este demonstrată de faptul că oxidarea heteroatomului secundar Z^{2+} la Z^{3+}, evidenţiată de modificările cromatice şi spectrale ale soluţiilor în care se barbotează O_2, este defavorizată termic, desfăşurîndu-se doar la temperaturi joase, sub —15°C sau chiar sub —50°C, în funcţie de natura HPA anhidru. Dacă barbotarea de O_2 se face la tempe-

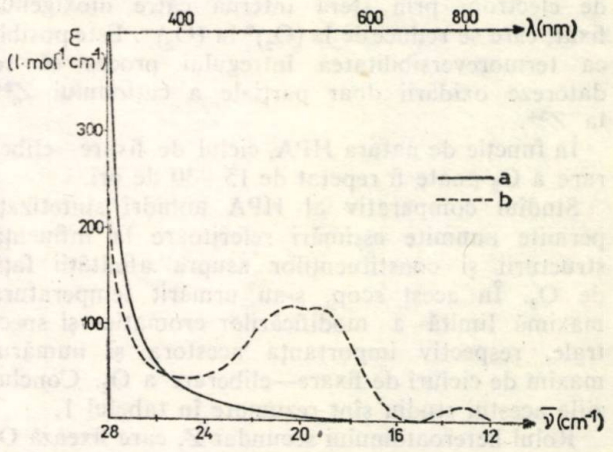


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în vizibil al soluţiei în toluen a compusului $[(C_8H_{17})_4N]_5[PMn^{II}W_{11}O_{39}]$:
a — înainte de barbotarea de O_2; *b* — după barbotarea de O_2.

raturi mai ridicate, culoarea soluţiilor şi spectrul de absorbţie în vizibil se păstrează nemodificate. Absenţa în acest caz a oxidării, proces care, în sine, este favorizat termic, se poate explica doar prin absenţa din sistem a agentului de oxidare la temperaturi mai ridicate decît valorile menţionate. Se demonstrează astfel că agentul de oxidare nu este O_2 ca atare, ci O_2 fixat ca ligand, iar procesul de oxidare se desfăşoară printr-un mecanism de transfer de electroni prin sfera internă.

Astfel, procesele care au loc la barbotarea de O_2 în soluţiile în toluen ale HPA anhidri, răcite în prealabil, pot fi formulate după cum urmează:

— pentru HPA anhidri cu structură Keggin modificată:

$$SiCo^{II}W_{11}O_{39}^{6-} \underset{-O_2}{\overset{+O_2}{\rightleftharpoons}} SiCo^{II}W_{11}O_{39}(O_2)^{6-} \underset{\pm e^-}{\overset{\pm e^-}{\rightleftharpoons}} SiCo^{III}W_{11}O_{39}(O_2)^{6-} \quad (1)$$

1-cobalto(II)-11-wolframo-1-silicat — 1-cobalto(II)[1-dioxigen]-11-wolframo-1-silicat — 1-cobalto(III)[1-dioxigen]-11-wolframo-1-silicat

(s-a ales pentru exemplificare cazul $X = Si^{IV}$; $Z = Co^{II}$; $M = M' = W^{VI}$)

— pentru HPA anhidri cu structură Dawson modificată:

$$P_2Mn^{II}W_{17}O_{61}^{8-} \underset{-O_2}{\overset{+O_2}{\rightleftharpoons}} P_2Mn^{II}W_{17}O_{61}(O_2)^{8-} \underset{\pm e^-}{\overset{\pm e^-}{\rightleftharpoons}} P_2Mn^{III}W_{17}O_{61}(O_2)^{8-} \quad (2)$$

1-mangano(II)-17-wolframo-2-fosfat — 1-mangano(II)[1-dioxigen]-17-wolframo-2-fosfat — 1-mangano(III)[1-dioxigen]-17-wolframo-2-fosfat

(s-a ales pentru exemplificare cazul $X = P^V$; $Z = Mn^{II}$; $M = M' = W^{VI}$).

În prima etapă, O_2 este fixat reversibil ca ligand în jurul heteroatomului secundar Z, în poziţia de coordinare terminală corespunzătoare moleculei de apă de constituţie, eliminată în procesul de anhidrificare. Fixarea O_2 se desfăşoară doar la temperaturi scăzute, datorită instabilităţii termice accentuate a aductului dioxigenic format.

În etapa a doua, are loc oxidarea heteroatomului secundar Z^{2+} la Z^{3+}, printr-un mecanism de transfer de electroni prin sferă internă către dioxigenul fixat, care se reduce de la $(O_2)^0$ la $(O_2)^{-}$. Este posibil ca termoreversibilitatea întregului proces să se datoreze oxidării doar parţiale a cationului Z^{2+} la Z^{3+}.

În funcţie de natura HPA, ciclul de fixare—eliberare a O_2 poate fi repetat de 15—30 de ori.

Studiul comparativ al HPA anhidri sintetizaţi permite anumite estimări referitoare la influenţa structurii şi constituenţilor asupra afinităţii faţă de O_2. În acest scop, s-au urmărit temperatura maximă limită a modificărilor cromatice şi spectrale, respectiv importanţa acestora şi numărul maxim de cicluri de fixare—eliberare a O_2. Concluziile acestui studiu sînt rezumate în tabelul 1.

Rolul heteroatomului secundar Z, care fixează O_2 ca ligand în sfera sa de coordinare, este hotărîtor. Dintre toţi heteroatomii secundari cunoscuţi, pot fixa O_2 doar Co^{II} şi Mn^{II}, care dispun de proprietăţi electrodonoare favorabile, suficiente pentru a permite transferul de sarcină $Z \rightarrow O_2$, dar, în acelaşi timp, nu îndeajuns de pronunţate pentru a determina scindarea legăturii O—O. Afinitatea faţă de O_2 uşor mai ridicată a HPA anhidri cu $Z = Co^{II}$, faţă de cei cu $Z = Mn^{II}$, în pofida potenţialului de reducere a sistemului Co^{3+}/Co^{2+} ($E_0 = +1{,}83$ V), mai mare decît al sistemului Mn^{3+}/Mn^{2+} ($E_0 = +1{,}51$ V), s-ar putea datora proprietăţilor electrodonoare optime ale ionului Co^{2+}, în contextul edificiului polianionic şi stabilităţii mai ridicate recunoscute a HPA cu $Z = Co^{III}$, faţă de cei cu $Z = Mn^{III}$, importanţă în cazul aducţilor dioxigenici cu heteroatomul secundar oxidat.

Tabelul 1

INFLUENŢA STRUCTURII ŞI CONSTITUENŢILOR ASUPRA CAPACITĂŢII UNOR HPA ANHIDRI DE A FIXA O_2

Factor	Afinitatea faţă de O_2
Structură	Keggin modificat > Dasson modificat
Heteroatom primar X	$Si^{IV} > P^V$
Heteroatom secundar Z	$Co^{II} > Mn^{II}$
Adend M, M'	$W^{VI} > Mo^{VI}$

HPA anhidri cu structură Keggin modificată prezintă afinitate faţă de O_2 mai ridicată decît cei cu structură Dawson modificată, explicabilă printr-un factor steric avantajos şi o participare mai redusă a heteroatomului secundar Z la transferul de sarcină din interiorul polianionului, ceea ce facilitează transferul de sarcină către O_2.

HPA anhidri cu adenzi identici ($M = M' = W^{VI}$) fixează mai uşor O_2 decît cei cu adenzi amestecaţi ($M = W^{VI}$; $M' = Mo^{VI}$), probabil datorită faptului că liganzii WO_6 din edificiul structural sînt mai voluminoşi şi, deci, mai slabi decît liganzii MoO_6.

Influenţa heteroatomului primar X, care, în cazul structurii Keggin modificate, avantajează HPA anhidri cu $X = Si^{IV}$, s-ar putea datora stabilităţii generale mai mari faţă de cei cu $X = P^V$.

Concluzii

Barbotarea de O_2 în soluţiile în toluen ale HPA anhidri sintetizaţi, răcite în prealabil, determină modificări cromatice şi spectrale, care dovedesc fixarea O_2 ca ligand.

O_2 fixat reversibil este eliberat cu uşurinţă la încălzire sau la trecerea unui curent de azot în soluţie.

Procesul reversibil de fixare a O_2 se desfăşoară în două etape. În prima etapă, O_2 este fixat ca ligand în poziţia de coordinare terminală liberă a heteroatomului secundar Z. În etapa a doua, are loc oxidarea parţială a heteroatomului secundar Z^{2+} la Z^{3+}, printr-un mecanism de transfer de electroni prin sfera internă către O_2 fixat.

Ciclul de fixare—eliberare a O_2 poate fi repetat de 15—30 de ori.

Studiul comparativ al HPA anhidri permite unele estimări ale influenţei structurii şi constituenţilor asupra afinităţii faţă de O_2. Rezultatele obţinute sugerează că sînt avantajaţi HPA anhidri cu structură Keggin modificată, heteroatom primar $X = Si^{IV}$, heteroatom secundar $Z = Co^{II}$ şi adenzi identici $M = M' = W^{VI}$.

HPA anhidri cu structură Keggin modificată, respectiv Dawson modificată, de tipul celor studiaţi, sînt singurii compuşi de coordinare fără liganzi organici cu proprietatea de transportor de dioxigen. O serie de avantaje, dintre care se menţionează: uşurinţa cu care se prepară (la temperaturi cuprinse între 20 şi 80°C şi presiune normală, fără reactivi toxici); stabilitatea chimică şi termică ridicată; uşurinţa cu care fixează O_2 (la temperaturi relativ scăzute, dar uşor accesibile); uşurinţa cu care eliberează O_2 fixat (la temperatura camerei şi presiune normală), deschid perspective aplicative interesante, ca, de exemplu, utilizarea ca activatori moleculari în cataliza omogenă şi heterogenă.

Bibliografie

1. MARCU, G., „Chimia compuşilor coordinativi", Ed. Academiei R.S.R. Bucureşti, 1984.
2. VALENTINE, J.S., Chem, Res., 73, 1973, p. 235.
3. KATSOULIS, D.E. şi POPE, M.T., J. Amer.Chem. Soc., 106, 1984 p. 2 737.
4. BOTAR, A., PĂTRUŢ, A. şi MARCU, G., Brevet RO 90021, 1986.
5. BOTAR, A., RUSU, M., NAUMESCU, A., ITUL, D. şi MARCU, G., Brevet RO 90022, 1986.
6. PĂTRUŢ, A., Teză de doctorat, Inst. de Chimie Cluj-Napoca, 1986.
7. TOURNÉ, C. M., TOURNÉ, G. F., MALIK, S.A. şi WEAKLEY, T.J.R., J.Inorg. Nucl. Chem., 32, 1970, p. 3 875.

Intrat în redacţie: 21.IX.1989

recenzii

Van Nostrand Reinhold Encyclopedia of Chemistry. **Enciclopedia de chimie a lui van Nostrand Reinhold**, (ed. D. M. Considine, G. D. Considine), Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1984.

Enciclopedia cuprinde peste 1 300 de termeni prezentaţi în ordine alfabetică, acoperind următoarele domenii:

1. Procese moderne: conversii catalitice; criogenică; dializă; exosmoză; crio-concentrare; distilare moleculară; superfluiditate; ultrafiltrare etc.
2. Materiale brute strategice.
3. Chimia metalelor.
4. Surse şi conversii de energie: biomasă, bacterii; hidrogenul combustibil; fisiune şi fuziune nucleară; litiu pentru reacţii termonucleare etc.
5. Deversări şi poluare: carcinogenice; citotoxice; dioxină; bifenili; poluarea mediului; reziduuri radioactive etc.
6. Instrumentaţie analitică.
7. Folosirea crescîndă a substanţelor chimice în alimente: principalii aditivi (antimicrobiali; materiale de acoperire; umectanţi; aditivi polimeri etc.).
8. Structura materiei: incluzînd particulele subatomice.
9. Materiale noi: ca aliaje, fibre de sticlă, răşini şi gume xantamice pentru industria alimentară; YAG-i şi YIG-i (aliaje sintetice de Y-Fe şi Y-Al); cavitanţi; metalobiomolecule etc.
10. Chimia plantei: substanţe alopate; antocianine; betalanine; regulatori de creştere; inhibitori de creştere; substanţe de control chimic în agricultură; concepte noi în controlul insectelor etc.
11. Biochimie şi biotehnologie: enzime şi coenzime; fermentare; DNA recombinant; hormoni; proteine contractile; encefaline şi endomorfine; minerale dietare; o discuţie detaliată asupra efectelor elementelor chimice în sistemele biologice etc.

D. SERACU

ANA RUSSU
SPIRIDON OPREA
MARGARETA IOSIFESCU
ANA GEORGESCU
MARTHA VARGA

Studiul modificărilor structurale ocazionate de rehidratarea unor alumine precalcinate. I

C.Z.: 541.6:661.862.22

În lucrare se prezintă rezultatele obținute în studiul transformărilor termice ale unor hidrați de alumină (hidroxizi de aluminiu) considerați drept precursori în procesele de preparare a unor alumine — adsorbanți și suporturi catalitice. Se prezintă pe larg și se comentează modul de hidratare a unor faze, ca și efectul unor prelucrări secundare a acestora, plecînd de la trei categorii de alumină precalcinată, considerate ca precursori și se delimitează domeniul în care transformările, măsurate prin efecte termice, duc la produse avînd caracteristici dorite.

The paper deals with the results obtained by the study of the thermal changes of some alumina hydrates (aluminium hydroxides) considered as precursors in the preparation processes of several alumina-adsorbents and catalytic supports. The hydration method of certain phases and the results of their secondary processing, starting from the categories of pre-calcined alumina, considered as precursors are largely presented and discussed. The range within which the changes, measured by thermal effects, lead to products with the desired characteristics is given.

В работе представляют результаты, полученные при изучении термических превращений некоторых гидратов оксида алюминия (гироксидов алюминия), которые считаются предшественниками в процессах приготовления некоторых оксидов алюминия — адсорбентов и носителей для катализаторов. Полно описывается и комментируется способ гидратирования ряда фаз, как и эффект их вторичной переработки, исходя из трёх категорий предварительно прокалённого оксида алюминия, считающихся предшественниками и определяются границы области, в которой измеряемые термическими эффектами превращения приводят к получению продуктов с желаемыми характеристиками.

Din literatura de specialitate se cunosc transformările de fază ale diferiților hidrați de alumină (hidroxid de aluminiu) care au loc prin tratare termică [1—3].

Astfel, este cunoscut faptul că din boehmit bine cristalizat ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) se obține alumină activă cu structura γ-Al_2O_3, formă stabilă pînă la 700°C. Din bayerit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) se obține η-Al_2O_3, cu suprafața specifică mare, dar cu stabilitate termică doar pînă la 450°C.

Din punctul de vedere al analizelor termogravimetrice și termodiferențiale, transformările menționate se caracterizează, în general, prin efecte endoterme și pierderi în greutate caracteristice. Astfel, transformarea de fază ocazionată de calcinarea boehmitului se caracterizează printr-un maxim endoterm la circa 500°C, iar modificările structurale ale bayeritului se reflectă în mai multe efecte endoterme, plasate la temperaturi de pînă la 400°C.

În funcție de necesitatea obținerii unei anumite texturi și structuri, prin utilizarea unor variate metode de preparare, se reușește să se prepare una dintre formele de hidrați menționați (boehmit, bayerit etc.), care apoi, prin tratamente termice, se transformă în forma finală, stabilă, de adsorbant sau catalizator dorit.

În general, pentru obținerea unor alumine de tip γ-Al_2O_3, se pleacă de la un boehmit mai mult sau mai puțin cristalizat (pseudoboehmit). Pentru acesta din urmă, are o mare importanță prezența unei concentrații crescute de apă în rețea (suprastoichiometrică), ce condiționează secvențele de transformare [4]. În cazul unui exces de apă, efectele termice sînt mai puțin definite și se produc, în general, la temperaturi mai joase; printre ele se menționează cele de la 105—120°C, 200—310°C și, uneori, un efect secundar la peste 500°C.

Ing. ANA RUSSU, ing. MARGARETA IOSIFESCU și fiz. ANA GEORGESCU, Întreprinderea de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Prof. dr. ing. SPIRIDON OPREA, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MARTHA VARGA, Intreprinderea „Alumina" — Oradea.

Utilizarea gibbsitului ca material de plecare la preparare de adsorbenţi şi catalizatori, foarte atrăgătoare, avîndu-se în vedere simplitatea procedeului Bayer, prin care se obţine, optimizarea sa, capacităţile foarte mari, nu dă satisfacţii din punctul de vedere al structurii.

În acest context, s-au efectuat numeroase cercetări [5—8] asupra posibilităţilor de a trata termic şi hidrotermal gibbsitul, pentru a-l putea fasona şi a-l transforma într-un suport cu structură şi textură adecvată. Produsul obţinut după tratamentul termic este rehidratat şi apoi activat.

Capacitatea aluminei tratate termic de a se hidrata cu formare de hidroxizi a fost pusă în evidenţă, iniţial, prin studii de RMN ale produselor de descompunere în vid a bayeritului, la temperaturi cuprinse între 150 şi 500°C [9].

Din analiza spectrelor de RMN ale probelor tratate la 150—200°C, a rezultat existenţa unei cantităţi de apă mobilă care intră în fisurile din masa de particule fine, sau în spaţiul dintre straturile reţelei cristalelor. Alumina se descompune la temperaturi de 200—250°C la boehmit, care nu se regăseşte în produsele calcinate la temperaturi mai mari.

Apa adsorbită prin rehidratarea produsului obţinut prin descompunerea în vid la 150°C se îndepărtează complet prin pompare în vid la 110°C. În produsul rehidratat, în cazul probei tratate termic în vid, la 250°C, apa adsorbită intră parţial în structură şi se recombină la hidroxid de aluminiu; la proba pretratată la 400°C nu se observă formarea hidroxidului. Şi în cazul probelor deshidratate în aer s-au obţinut concluzii similare.

S-a stabilit că modul de tratare termică este hotărîtor pentru realizarea transformărilor dorite, rezultate bune obţinîndu-se prin calcinarea gibbsitului pulverulent la temperaturi relativ mari şi timp de contact foarte redus, de ordinul secundelor. Prin acest procedeu, gibbsitul se calcinează selectiv, iar produsul de deshidratare este un amestec de alumină amorfă şi alumine de tranziţie, cu reţea cristalină puternic deranjată.

În funcţie de temperatura şi de viteza de deshidratare, compoziţia de fază variază în limite largi, dar s-a găsit că, în general, stratul de la suprafaţa gibbsitului se converteşte la x-Al_2O_3, iar restul în volum, trece la ρ-Al_2O_3.

Prin rehidratare cu apă pulverizată, urmată de imersare în apă o perioadă de cîteva ore, are loc rehidratarea aluminelor de tranziţie. Compoziţia de fază se modifică prin scăderea conţinutului de x, ρ-Al_2O_3, creşterea conţinutului de pseudoboehmit şi formarea de bayerit şi nordstrandit.

În procesul de rehidratare şi hidratare are loc fenomenul de combinare a apei cu moleculele de alumină. Moleculele de apă intră în structura cristalină a aluminei, modificînd suficient particulele de alumină pentru a forma agregate rezistente.

În literatura de specialitate nu s-au găsit date referitoare la rehidratarea produselor de descompunere termică a gibbsitului şi evoluţia structurii în funcţie de condiţiile de maturare.

În această lucrare s-a efectuat un studiu al modificărilor structurale la rehidratarea gibbsitului tratat termic într-o instalaţie de calcinare în suspensie de aer.

Partea experimentală

Materia primă au constituit-o trei şarje de gibbsit precalcinat în suspensie de aer, în condiţii diferite de temperatură şi timp de contact.

Caracteristicile materiei prime sînt prezentate în tabelul 1. Şarjele 1 şi 2 au o pierdere la calcinare,

Tabelul 1

CARACTERISTICILE MATERIEI PRIME GIBBSIT PRECALCINAT ÎN SUSPENSIE DE AER

Nr. probă	Suprafaţa specifică, m^2/g	Pierdere la calcinare (900°C), % gr.	Compoziţie de fază (D.R.X.)	Analiză termodiferenţială şi termogravimetrică	
				% gr. pierdere	$t°$ pic endoterm, °C
1	220	9,1	— boehmit	11,2	150
			$\overline{\Delta}$ = 112 Å		520
			— eta, gama-Al_2O_3 (hi-Al_2O_3)	—	—
2	136	8,4	— boehmit	14,3	170
			— gibbsit	—	560
			— eta-, gama-Al_2O_3	—	—
3	154	22,5	— boehmit	23,2	170
			$\overline{\Delta}$ = 333 Å	—	340
			— gibbsit	—	570

la 900°C, apropiată, în medie de 8,8% gr., dar se diferenţiază prin valoarea suprafeţei specifice de 220 şi, respectiv, de 136 m^2/g. Pentru scopul propus, şarja 1 prezintă o textură mai bună, cu probabilitate ca prin rehidratare şi reactivare să conducă la suporţi catalitici cu suprafaţă mare. Din punct de vedere structural, difracţia de raze X sugerează, de asemenea, unele diferenţe. În ambele probe s-a găsit alumină monohidrat tip boehmit bine cristalizat ($\overline{\Delta}$ = = 112 Å), ca fază principală, şi alumine active tip eta, gama-Al_2O_3; la proba 1 s-au identificat şi liniile aluminei de tranziţie tip x-Al_2O_3, iar la proba 2, urme de alumină trihidrat, tip gibbsit.

Proba 3 se diferenţiază net printr-o pierdere mare la calcinare, de 22,5%, şi prezenţa gibbsitului în proporţie însemnată, alături de boehmit, foarte bine cristalizat ($\overline{\Delta}$ = 333 Å).

Caracteristicile acestei şarje sugerează disponibilitate de rehidratare redusă, datorită unui tratament termic incomplet.

Pulberile de alumină tip gibbsit precalcinat, cu caracteristicile prezentate, s-au umectat prin pulverizare cu apă şi s-au amestecat. Conţinutul de apă al masei umede a variat între 20 şi 23% gr. Pentru rehidratare, probele s-au lăsat la maturare în spaţiu închis, la temperatura camerei sau la cald. Perioada de maturare în spaţiu închis, la temperatura camerei, a variat de la o zi la 425 de zile; durata de maturare

la cald a fost de 24 h şi ea s-a asociat în cele mai multe cazuri cu maturarea la temperatura camerei.

După rehidratare, probele s-au tratat termic la 110°C. S-a urmărit influenţa condiţiilor de rehidratare asupra modificărilor structurale ale granulelor preparate din gibbsit precalcinat.

Analiza structurală a probelor s-a efectuat prin difracţie de raze X, iar comportarea la rehidratare s-a determinat prin analiză termică diferenţială.

Rezultate şi discuţii

După cum rezultă din tabelul 1 şi figura 1, cele trei probe de materie primă care au stat la baza studiului se diferenţiază atît prin poziţia maximelor efectelor endoterme specifice diferitelor faze de alumină, cît şi prin gradul de deshidratare rezultat din tratamentul termic preliminar.

Şarja *1* se caracterizează printr-un efect endoterm la 150°C care poate fi pus, parţial, pe seama apei legate fizic şi parţial pe seama unei cantităţi de pseudoboehmit. Efectul de la 520°C poate fi atribuit cu certitudine eliminării apei de structură din alumina monohidrat, respectiv boehmit, foarte bine cristalizat. Aceasta s-a confirmat şi prin identificarea compoziţiei de fază prin difracţie, de raze X. Alături de alumină activă de tip eta-, gama-Al_2O_3, s-a găsit boehmit cu dimensiunea medie a cristalitelor foarte mare, de 112 Å.

Şarja *2* se caracterizează tot prin două efecte endoterme, deplasate, însă, la temperaturi ceva mai mari faţă de cele ale şarjei *1*: la 170°C, atribuit eliminării apei legate fizic şi, parţial, apei de structură, şi la 560°C, datorat descompunerii aluminei monohidrat. Deplasarea efectelor termice către temperaturi mai ridicate se poate explica prin prezenţa

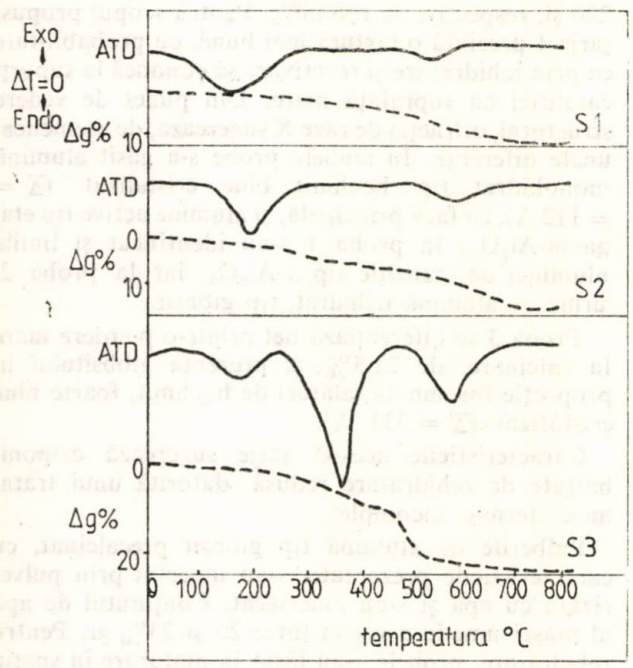


Fig. 1. Curbele de analiză termodiferenţială şi termogravimetrică pentru materiile prime:
S_1 – şarja *1*; S_2 – şarja *2*; S_3 – şarja *3*.

în compoziţia şarjei *2* a unei cantităţi de gibbsit, determinată şi prin difracţie de raze X.

Curba termodiferenţială a şarjei *3* se deosebeşte de diagramele celorlalte şarje prin prezenţa a trei efecte endoterme foarte bine conturate: la 170°C, atribuit eliminării apei legate fizic şi, eventual, a apei de structură, la 340°C, efect atribuit descompunerii trihidratului de alumină, şi la 570°C, efect datorat descompunerii monohidratului, rezultat din gibbsit sau preexistent.

Într-adevăr, prin determinarea structurii prin DRX s-a găsit în probă un amestec de gibbsit şi boehmit. Este vorba de o alumină parţial deshidratată la un nivel termic inferior, cu un procent mare de gibbsit netransformat şi boehmit cu dimensiune medie de cristalit foarte mare, de 333 Å.

Valorile mari ale cristalitelor de boehmit sînt un indiciu al deshidratării reduse a gibbsitului supus calcinării, format prin transformări de tip pseudomorf, fenomen prin care se conservă forma exterioară a cristalelor mari de gibbsit.

Faţa de efectele endoterme caracteristice gibbsitului la 270, 380 şi 560°C, proba are primele vîrfuri deplasate la temperaturi mai mici.

Prezenţa în cantitate foarte mare a gibbsitului rezultă şi din diagrama termogravimetrică; pierderea în greutate a şarjei *3* de alumină este mare, de 23% gr, comparativ cu circa 11—14% gr. pentru şarjele *1* şi *2*. Efectele endoterme foarte bine conturate ale probei 3 au permis şi un calcul cantitativ al celor două faze hidrat, de 52% gr. trihidrat şi 48% gr. monohidrat.

În concluzie, diagrama termodiferenţială a gibbsitului precalcinat în suspensie de aer se caracterizează prin prezenţa vîrfului endoterm de la 520—570°C, pus pe seama descompunerii monohidratului de alumină, boehmit foarte bine cristalizat.

Maximele de la 150—170°C sînt atribuite degajării apei legate fizic şi parţial a apei de structură din monohidrat slab cristalizat sau din gibbsit.

În cazul unui tratament termic insuficient, în proba de alumină apare şi un vîrf la 340°C, atribuit descompunerii trihidratului de tip gibbsit, prezent în cantitate mare.

Diagramele termogravimetrice şi termodiferenţiale ale probelor preparate prin rehidratare se diferenţiază de ale aluminei precalcinate în suspensie de aer, care a constituit materia primă. Astfel, la probele preparate din şarjele *1* şi *2* (fig. 2 şi 3) maximul endoterm de la 520—560°C se deplasează la temperaturi mai joase, de 435—475°C, iar în funcţie de condiţiile de rehidratare, la unele probe mai apare suplimentar un maxim la circa 300°C. Modificările diagramelor ATG şi ATD pun în evidenţă faptul că alumina precalcinată are o compoziţie de fază cu unele componente metastabile, care prin rehidratare şi maturare trec la faze cu structuri noi.

În cazul şarjei *3* (fig. 4), diagrama probei rehidratate este asemănătoare cu a probei iniţiale, fapt ce duce la concluzia că prin rehidratarea acestei materii prime insuficient calcinate nu se produc transformări de fază. Se observă numai o deplasare a celor trei maxime la temperaturi cu circa 20°C mai mici, de la 170, 340 şi 570°C la 140, 330 şi

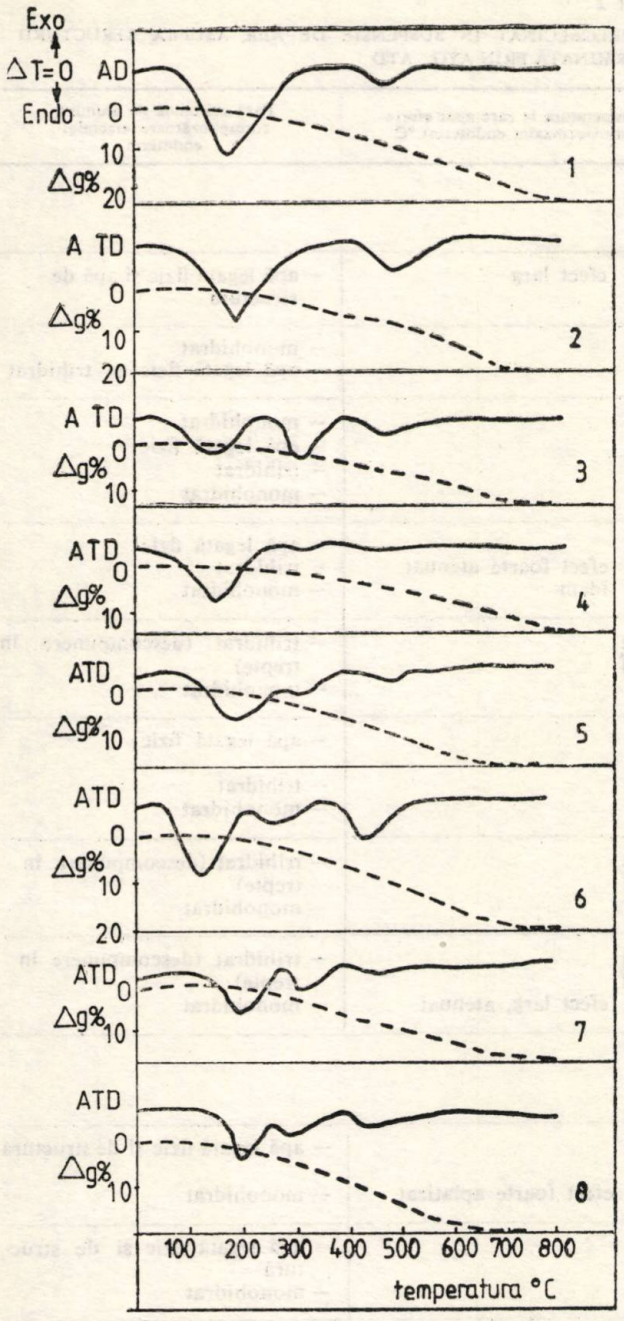


Fig. 2 Curbele termodiferențiale și termogravimetrice pentru probele hidratate utilizînd ca materie primă șarja *1* — S_1.

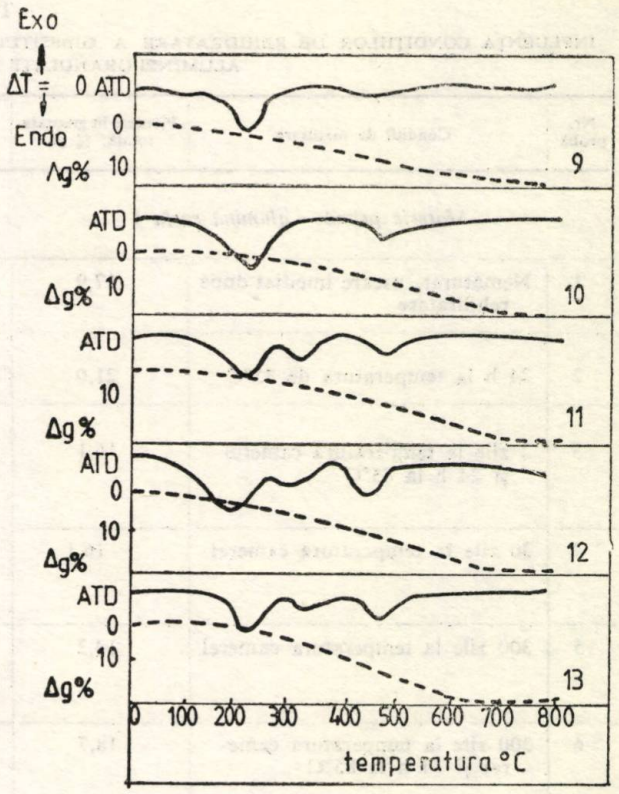


Fig. 3. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice pentru probele hidratate utilizînd ca materie primă șarja *2* — S_2.

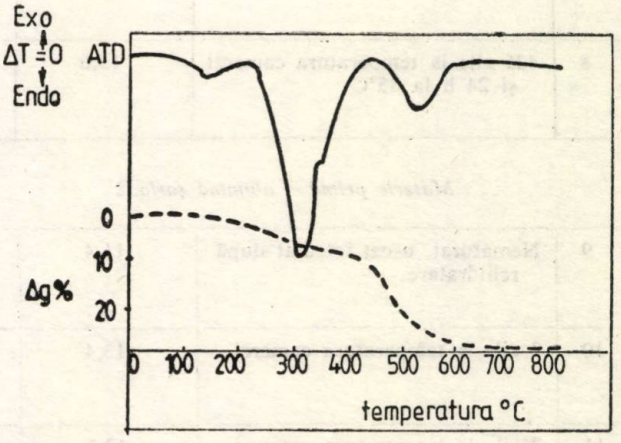


Fig. 4. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice pentru proba hidratată utilizînd ca materie primă șarja *3* — S_3.

555°C. Proporția de trihidrat și monohidrat practic a rămas neschimbată: 49% gr. trihidrat și 51% gr. monohidrat, iar cantitatea totală de apă fizic legată și de structură este de 26,5% gr.

Din cele trei materii prime studiate, șarja 1 suferă modificări mai importante la rehidratare. Comparativ cu probele obținute din șarja 2, efectele endoterme la probele preparate din șarja 1 sînt mai bine conturate, iar cantitatea de apă adsorbită fizic și intrată în structură este mai mare, de 14—21% gr., comparativ cu 11—15% gr.

Urmărind influența condițiilor de rehidratare asupra structurii granulelor, rezultă că prin maturare o perioadă relativ mare, la temperatura camerei, de minimum 30 de zile, apare un maxim endoterm la temperatură de circa 300°C, care poate fi atribuit aluminei cu structură trihidrat (fig. 2, probe 4, 5, 7). Se poate afirma că fazele active de tip eta-, gama-Al_2O_3 și altele, de exemplu x-Al_2O_3, sînt capabile de rehidratare la alumine de tip monohidrat, de exemplu pseudoboehmit slab cristalizat, care prin maturare trece parțial la trihidrat de tip bayerit și nordstrandit. Aceste faze au fost puse în evidență și de diagramele de difracție de raze X.

Viteza de rehidratare crește prin completarea maturării efectuate la temperatura camerei cu maturarea la cald. Astfel, dacă la temperatura

Tabelul 2

INFLUENȚA CONDIȚIILOR DE REHIDRATARE A GIBBSITULUI PRECALCINAT ÎN SUSPENSIE DE AER ASUPRA STRUCTURII ALUMINEI GRANULATE DETERMINATĂ PRIN ATG, ATD

Nr. probă	Condiții de maturare	Pierdere în greutate totală, % gr.	Temperatura la care apar efecte termice (maxim endoterm), °C	Fază cristalină de alumină corespunzătoare efectului endoterm
	Materie primă — alumină șarja 1			
1	Nematurat, uscare imediat după rehidratare	17,9	190 efect larg	— apă legată fizic și apă de structură
2	24 h la temperatura de 85°C	21,0	480 195	— monohidrat — apă legată fizic și trihidrat
3	2 zile la temperatura camerei și 24 h la 85°C	16,1	490 150 305 460	— monohidrat — apă legată fizic — trihidrat — monohidrat
4	30 zile la temperatura camerei	16,1	150 310 efect foarte atenuat 435 idem	— apă legată fizic — trihidrat — monohidrat
5	300 zile la temperatura camerei	14,2	220} 305} 475	— trihidrat (descompunere în trepte) — monohidrat
6	300 zile la temperatura camerei și 24 h la 85°C	18,7	150 290 452	— apă legată fizic — trihidrat — monohidrat
7	425 zile la temperatura camerei	15,3	200} 310} 460	— trihidrat (descompunere în trepte) — monohidrat
8	425 zile la temperatura camerei și 24 h la 85°C	15,6	210} 310} 465 efect larg, atenuat	— trihidrat (descompunere în trepte) — monohidrat
	Materie primă — alumină șarja 2			
9	Nematurat, uscat imediat după rehidratare	11,4	210 440 efect foarte aplatizat	— apă legată fizic și de structură — monohidrat
10	2 zile la temperatura camerei	13,4	200 460	— apă legată fizic și de structură — monohidrat
11	2 zile la temperatura camerei și 24 h la 85°C	12,7	200} umăr 300} 405	— trihidrat (descompunere cu două trepte) — monohidrat
12	15 zile la temperatura camerei și 24 h la 85°C	15,1	190 300 efect atenuat 440 idem	— apă legată fizic și de structură — trihidrat — monohidrat
13	30 zile la temperatura camerei și 24 h la 85°C	14,4	180 320 efect atenuat 475 idem	— apă legată fizic și de structură — trihidrat — monohidrat
	Materie primă — alumină șarja 3			
14	30 zile la temperatura camerei	26,5	140 330 efect foarte bine conturat 555 efect bine conturat	— apă legată fizic — trihidrat — monohidrat

camerei maximul de la 300°C apare atenuat după o maturare de 30 de zile, la proba maturată numai 2 zile la temperatura camerei şi 24 h la 85°C maximele sînt bine conturate (fig. 2, probe 3, 4).

Pentru a obţine rezultate similare, de conturare a vîrfului de la circa 300°C, este necesară o prelungire a perioadei de menţinere la temperatura camerei de la 30 de zile la 300—400 zile (fig. 2, probe 5, 7).

Aşa cum s-a arătat, efectele endoterme la probele preparate din şarja *1* sînt mai bine conturate. Astfel, în aceleaşi condiţii de rehidratare şi maturare, de 2 zile la temperatura camerei şi 24 h la 85°C, proba preparată din şarja *1* are maxime clare la 150, 305 şi 460°C, proba preparată din şarja *2* are maximul de la 300°C ca un pinten al celui de la 200°C (fig. 2, proba *3* şi fig. 3, proba *11*).

În concluzie, din studiul efectuat rezultă că prin rehidratarea aluminei cu structură gibbsit, precalcinată în suspensie în aer, se produc transformări importante ale structurii. Modificările compoziţiei de fază sînt dependente de condiţiile de rehidratare şi de adîncimea tratamentului termic al materiei prime.

Prin rehidratarea unui gibbsit precalcinat pînă la o pierdere la calcinare de 8—9% gr., conţinutul apei de structură poate creşte pînă la circa 20% gr.

Prin analize termodiferenţiale şi termogravimetrice s-a pus în evidenţă faptul că prin rehidratare fazele metastabile de tip eta-, gama, hi-Al_2O_3 etc. se transformă parţial, prin intrarea moleculelor de apă în reţea, în alumine hidrat cu structură de tip monohidrat (boehmit, pseudoboehmit) şi trihidrat. Conţinutul acestor faze creşte prin prelungirea duratei de maturare la temperatura camerei şi prin maturare la cald.

Bibliografie

1. LIPPENS B.C. „Structure and texture of aluminas, Teză de doctorat, Delft, 1961.
2. PAJONK, G., REPPELIN, M. şi TEICHNEN, S. Bull. Soc. Chim. Fr., nr. 9—10, 1977, p. 1 333.
3. ARLINK, T.A. şi TELVATNIKOV, G. V. Tvetn. Met., 5, 1979, p. 43.
4. ABRAMS LLOYD. I.E.C., 8, nr. 1, 1969, p. 38.
5. OSMENT, H.E. şi JONES R. L. Brevet S.U.A. nr. 3, 226 191, 1965.
6. DUPIN, T. şi LAVINA, J. Brevet Franţa 2 496 631, 1982.
7. TOMAYUKI, I., TAKANARI, M., KOICKI, I. şi YOSHINOBU, T., Appl. Catal., 6, nr. 2, 1983, p. 165.
8. RAMSAY, J. D. şi AVERY R. Charact. Porous Proc. Symp., 1979, p. 117.
9. SAITO, T. Bull. Chem. Soc. Jap. 34, nr. 6, 1961, p. 757.

Intrat în redacţie: 24.I.1989

recenzii

Photosynthesis energy transduction, a practical approach. Fotosinteza — transducţia energiei (ed.: M. F. Hipkins şi N. R. Baker), IRL Press, Oxford. Washington DC, 1986.

Lucrarea oferă informaţii curente pentru cercetători, dar şi pentru studenţi, într-un domeniu larg de tehnici pentru studiul fotosintezei, a transducţiei de energie. Majoritatea tehnicilor descrise în cadrul capitolelor pornesc de la ustensile şi dotări relativ simple, ori care pot fi improvizate în laboratoare, ajungînd, în final, pînă la tehnici mult mai complexe ce reclamă echipamente specializate. În cazul în care este posibil să se transforme un aparat existent, în general, în laboratoare, se sugerează modul de executare a modificării pentru a corespunde scopului.

Tehnicile simple sînt cu aplicabilitate mai largă, pe cînd cele complexe, în mod inevitabil, devin tot mai înguste în privinţa domeniului în care permit explorarea fenomenului.

Cu toate că, în unele cazuri, autorii indică fabricanţii unor aparate sau reactivi necesari aplicaţiei respective, totuşi, în majoritatea cazurilor, există alternative acceptabile.

În contrast cu alte volume ale seriei „o apropiere practică", lucrarea conţine în fiecare capitol şi o serie de considerente teoretice.

În cuprins sînt incluse următoarele capitole: Introducere în transducţia fotosintetică a energiei; Izolarea sistemelor fotosintetice subcelulare; Analiza electroforetică a complecşilor fotosintetici pigment — proteină; Spectroscopie; Transportul electronilor şi titrare redox; Fotofosforilare.

D. SERACU

CAROLINA HAGIU
RODICA DIACONESCU

Studiul posibilităţilor de obţinere a azotatului de amoniu direct din oxizi de azot. I

C.Z.: 661.525

Se cercetează un procedeu noconvenţional de obţinere a azotatului de amoniu, direct din oxizii de azot rezultaţi prin oxidarea catalitică a amoniacului. Se elaborează modele de bilanţ de masă şi termic pentru procesul chimic principal şi rezultatele obţinute la verificarea lor pe baza datelor experimentale proprii. Se prezintă condiţiile optime de realizare a procesului, stabilite prin cercetare experimentală la scară de laborator, într-o instalaţie concepută şi realizată de autori.

An unconventional process of ammonium nitrate obtaining directly from the nitrogen oxides derived from the ammonia catalytic oxidation is studied. The mass and thermal balance models for the main chemical process and the results obtained on the basis of the data of our own experiments have been established. The optimum conditions of the process implementation, established by laboratory experiments in an equipment designed and built by the authors are presented.

Охарактеризован неконвенциональный метод получения азотата аммония, непосредственно из оксидов азота, образующихся при каталитическом окислении аммиака. Разрабатываются модели материального и теплового баланса для основного химического процесса и приводятся результаты полученные при их проверке на основе собственных экспериментальных данных. Представляются оптимальные условия осуществления процесса, установленные экспериментальными исследованиями в лабораторном масштабе, на установке, созданной авторами по собственному замыслу

Obţinerea azotatului de amoniu direct din oxizi de azot [1] este un procedeu neconvenţional, care prezintă o serie de avantaje faţă de procedeul clasic — amonizarea soluţiilor de acid azotic. Dintre avantaje, se menţionează, în primul rînd, simplificarea tehnologiei prin eliminarea din fluxul tehnologic a instalaţiei de acid azotic diluat, recuperarea unei importante cantităţi de căldură din procesul chimic principal, care este puternic exoterm, şi micşorarea consumului de energie în instalaţia de concentrare, deoarece din procesul tehnologic se obţin soluţii concentrate de azotat de amoniu.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de obţinere a NH_4NO_3 prin acest procedeu, s-a studiat, teoretic şi experimental, procesul chimic principal, rezultatele acestui studiu fiind prezentate în continuare.

Pentru obţinerea azotatului de amoniu prin acest procedeu se utilizează ca materie primă oxizii de azot proveniţi din oxidarea catalitică a amoniacului, amoniac gazos pur şi aer saturat cu vapori de apă. Procesul chimic principal se poate realiza ca proces tip amestecare moleculară—reacţie chimică — formare şi creştere de germeni de fază solidă [2], cu sau fără dizolvarea azotatului şi azotitului de amoniu în condensul format, ecuaţia lui caracteristică scriindu-se sub forma:

$$[NH_3]_{g_1} + [NO_2 + A'']_{g_2} + [O_2 + N_2 + H_2O + A'']_{g_3} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [NH_4NO_3 + NH_4NO_2 + NH_3 + H_2O]_l + [O_2 + N_2 + H_2O + A'' + NH_3]_g$$

Procesele de transformare implicate de ecuaţia caracteristică sînt:

$$3\,NO_{2[\,]g} + H_2O_{[\,]g} = 2\,HNO_{3[\,]g} + NO_{[\,]g} \quad (1)$$

$$NO_{[\,]g} + 1/2\,O_{2[\,]g} = NO_{2[\,]g} \quad (2)$$

$$2\,NO_{2[\,]g} + H_2O_{[\,]g} + 1/2\,O_{2[\,]g} = 2\,HNO_{3[\,]g} \quad (3)$$

$$NH_{3[\,]g} + NO_{2[\,]g} + 1/4\,O_{2[\,]g} + 1/2\,H_2O_{[\,]g} = NH_4NO_{3[\,]s} \quad (4)$$

$$HNO_{3[\,]g} + NH_{3[\,]g} = NH_4NO_{3[\,]s} \quad (5)$$

$$NH_{3[\,]g} + NO_{2[\,]g} + 1/2\,H_2O_{[\,]g} = 1/2\,NH_4NO_{3[\,]s} + 1/2\,NH_4NO_{2[\,]s} \quad (6)$$

Dr. ing. CAROLINA HAGIU şi ing. RODICA DIACONESCU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

MĂRIMI TERMODINAMICE

Component	Căldura molară $C_p^0 = f(T)$, J·mol^{-1}·K^{-1}	Domeniul de valabilitate, °C	Căldura de formare $\Delta H^0_{f,298}$, J·mol^{-1}	Entropia S^0_{298}, J·mol^{-1}·K^{-1}
NH_{3g}	$24{,}80 + 0{,}037555 \cdot T - 7{,}391 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	0—1800	−46090	192,363
NO_{2g}	$42{,}99 + 8{,}55 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}75 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}$	0—1800	33645,7	240,799
H_2O_g	$28{,}87 + 0{,}013756 \cdot T - 1{,}44 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	0—1800	−242173,2	188,994
O_{2g}	$25{,}68 + 0{,}012528 \cdot T - 3{,}38 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	0—1800	0	205,323
N_{2g}	$26{,}40 + 0{,}007622 \cdot T - 1{,}45 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	0—1800	0	191,764
HNO_{3g}	108,102	25	−133,90	266,39
NH_4NO_{3s}	139,19	25	−365074,7	150,924
NH_4NO_{2s}	139,19	25	−257685,0	150,027
NH_4NO_3 sol. 87%	1,89 J·g^{-1}K^{-1}			

Efecte termice: $\Delta_{R_6} H_T = 2{,}7036666 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 0{,}0264915 T^2 + 52{,}65 T - 6{,}75 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} - 188992{,}54$; J·mol^{-1}

$\Delta H_{\text{cond}\cdot H_2O,\ T=298\ K} = 43{,}88$, kJ·mol^{-1}

$\Delta H_{\text{diz}\cdot NH_3,\ T=290\ K} = 34{,}9865$, kJ·mol^{-1}

$\Delta H_{\text{diz}\cdot NH_4N_3,\ T=290\ K} = -27{,}1093$, kJ·mol^{-1}

$\Delta H_{\text{diz}\cdot NH_4NO_3,\ T=286\ K} = -19{,}9025$, kJ·mol^{-1}

$$H_2O_{[\,]g} \rightleftharpoons H_2O_{[\,]l} \quad (7)$$

$$NH_4NO_{3[\,]s} \rightleftharpoons NH_4NO_{3[\,]l} \quad (8)$$

$$NH_4NO_{2[\,]s} \rightleftharpoons NH_4NO_{2[\,]l} \quad (9)$$

$$NH_{3[\,]g} \rightleftharpoons NH_{3[\,]l} \quad (10)$$

$$HNO_{3[\,]g} \rightleftharpoons HNO_{3[\,]l} \quad (11)$$

Utilizînd datele termodinamice prezentate în tabelul 1 [3—5] se calculează entalpia liberă de reacţie pentru procesele de transformare 1—6, rezultatele fiind prezentate în figura 1.

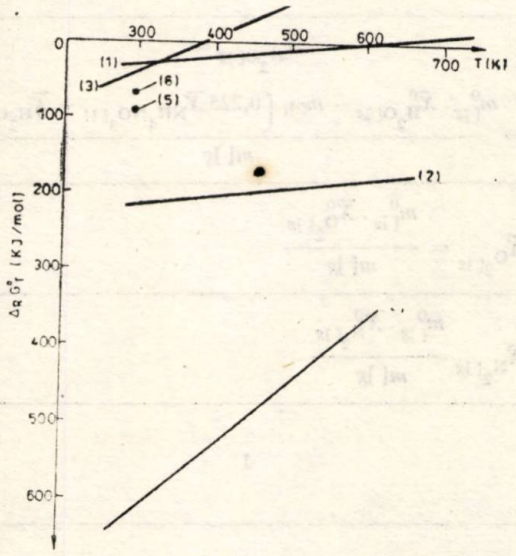


Fig. 1. Variaţia $\Delta_R G_T^0$ cu temperatura pentru reacţiile (1) (6).

Se constată că toate procesele de transformare sînt posibile pentru intervalul de temperaturi considerat (298—363 K).

1. *Modele de bilanţ de masă şi termic*

Pentru elaborarea modelului matematic de bilanţ de masă şi termic, se iau în consideraţie reacţia globală (6):

$$NH_{3[\,]g} + NO_{2[\,]g} + 1/2\,H_2O_{[\,]g} = 1/2\,NH_4NO_{3[\,]s} + 1/2\,NH_4NO_{2[\,]s}$$

şi procesele de transformare de fază (7—10).

Tabelul 2

MODELE DE BILANŢ DE MASĂ (MATERIALE INTRATE)

Component		Masă m^0, (Kg/h)	Fracţii masice, $\overline{X}^0$
Fază gazoasă	NH_3	$m^0_{NH_3\,[\,]g}$	$\overline{X}^0_{NH_3\,[\,]g}$
	HO_2	$m^0_{NO_2\,[\,]g}$	$\overline{X}^0_{NO_2\,[\,]g}$
	H_2O	$m^0_{H_2O\,[\,]g}$	$\overline{X}^0_{H_2O\,[\,]g}$
	O_2	$m^0_{O_2\,[\,]g}$	$\overline{X}^0_{O_2\,[\,]g}$
	N_2	$m^0_{N_2\,[\,]g}$	$\overline{X}^0_{N_2\,[\,]g}$
Total [ ]g		$m^0_{[\,]g}$	1

Utilizînd metodica generală de elaborare a modelelor de bilanţ [2] şi considerînd că procesele de transformare de fază (8) şi (9) se desfăşoară cu grade de transformare egale cu 1, se obţin modelele secundare de bilanţ de masă pe componente şi faze, prezentate în tabelul 2 (materiale intrate) şi în tabelul 3 (materiale ieşite). Folosirea acestor modele de bilanţ implică cunoaşterea fracţiilor de masă ale componentelor fazei lichide: $\overline{X}_{NH_4NO_3}$, $\overline{X}_{NH_3}$, $\overline{X}_{H_2O}$.

Procesul este puternic exoterm; ecuaţia generală de bilanţ termic, în regim izoterm, se utilizează pentru calculul cantităţii de căldură recuperată cu ecuaţia (12):

$$Q_{rec} = Q^0_{[\,]g} + Q_{pr} - Q_{[\,]g} - Q_{[\,]l} \qquad (12)$$

Pentru concretizarea termenilor ecuaţiei (12) se calculează $Q^0_{[\,]g}$ şi $Q_{[\,]g}$ aditiv, cunoscînd compoziţia fazelor şi căldurile specifice ale componentelor; pentru calculul mărimii $Q_{[\,]l}$ este necesară cunoaşterea căldurii specifice a soluţiilor în sistemul $[NH_4NO_3 + NH_3 + H_2O + NH_4NO_2]$, în funcţie de temperatură şi compoziţie, mărime care se determină direct experimental. Cantitatea de căldură degajată în proces (Q_{pr}) se calculează pe baza

Tabelul 3

MODELE DE BILANŢ DE MASĂ (MATERIALE IEŞITE)

Component	Faze	Masă m kg/h,	Fracţii masice, $\overline{X}$
Fază lichidă	NH_4NO_3	$m_{NH_4NO_{3[\,]l}} = m_{[\,]l} \cdot \overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}}$	$\overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}} = \overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}}$
	NH_4NO_2	$m_{NH_4NO_{2[\,]l}} = 0{,}800 \cdot m_{[\,]l} \cdot \overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}}$	$\overline{X}_{NH_4NO_{2[\,]l}} = 0{,}800 \cdot \overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}}$
	NH_3	$m_{NH_{3[\,]l}} = m_{[\,]l} \cdot \overline{X}_{NH_{3[\,]l}}$	$\overline{X}_{NH_3[\,]l} = \overline{X}_{NH_3[\,]l}$
	H_2O	$m_{H_2O[\,]l} = m_{[\,]l} \cdot \left(1 - 1{,}8\,\overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}} - \overline{X}_{NH_{3[\,]l}}\right)$	$\overline{X}_{H_2O[\,]l} = 1 - 1{,}8 \cdot \overline{X}_{NH_4NO_3[\,]l} - \overline{X}_{NH_3[\,]l}$
Total$_{[\,]l}$		$m_{[\,]l} = 1{,}8 \cdot m_{NH_4NO_{3[\,]l}} + m_{NH_{3[\,]l}} + m_{H_2O[\,]l}$	1
Fază gazoasă	NH_3	$m_{NH_{3[\,]g}} = m_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{NH_{3[\,]g}} - m_{[\,]l} \cdot \cdot \left(0{,}425\,\overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}} + \overline{X}_{NH_{3[\,]l}}\right)$	$\overline{X}_{NH_3[\,]g} = \dfrac{m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}_{NH_3[\,]g} - m_{[\,]l} \cdot \left(0{,}425\,\overline{X}_{NH_4NO_3[\,]l} + \overline{X}_{NH_3[\,]l}\right)}{m[\,]g}$
	NO_2	$m_{NO_{2[\,]g}} = m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}_{NO_{2[\,]g}} - 1{,}150 \cdot m_{[\,]l} \cdot \cdot \overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}}$	$\overline{X}_{NO_2[\,]g} = \dfrac{m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}_{NO_2[\,]g} - 1{,}150 \cdot m_{[\,]l} \cdot \overline{X}_{NH_4NO_3[\,]l}}{m[\,]g}$
	H_2O	$m_{H_2O[\,]g} = m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{H_2O[\,]g} - m_{[\,]l} \cdot \cdot \left(0{,}225\,\overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}} + \overline{X}_{H_2O[\,]l}\right)$	$\overline{X}_{H_2O[\,]g} = \dfrac{m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{H_2O[\,]g} - m_{[\,]l}\left(0{,}225\,\overline{X}_{NH_4NO_3[\,]l} + \overline{X}_{H_2O[\,]l}\right)}{m[\,]g}$
	O_2	$m_{O_2[\,]g} = m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{O_2[\,]g}$	$\overline{X}_{O_2[\,]g} = \dfrac{m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{O_2[\,]g}}{m[\,]g}$
	N_2	$m_{N_2[\,]g} = m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{N_2[\,]g}$	$\overline{X}_{N_2[\,]g} \dfrac{m^0_{[\,]g} \cdot \overline{X}^0_{N_2[\,]g}}{m[\,]g}$
Total$_{[\,]g}$		$m_{[\,]g} = m^0_{[\,]g}\, m_{[\,]l}\left(1{,}800\,\overline{X}_{NH_4NO_{3[\,]l}} + \right.$ $\left. + \overline{X}_{NH_{3[\,]l}} + \overline{X}_{H_2O[\,]l}\right)$	1
Total faze		$m_T = m^0$i $]g$ 1	–

efectelor termice ale proceselor de transformare considerate independente (6 şi 7—10), utilizînd ecuaţia (13):

$$Q_{pr} = m^0_{[]g} \cdot [0{,}025 \cdot \bar{X}_{NH_4NO_{3[]l}} \cdot (\pm \Delta_{R_G} H^0_T) + 0{,}055 \cdot$$

$$\cdot \bar{X}^0_{H_2O[]g} \cdot \Delta H_{cond.} \cdot H_2O] + m_{[]l} \cdot [0{,}058 \cdot \bar{X}_{NH_{3[]l}} \cdot$$

$$\cdot \Delta H_{diz.\ NH_4} + 0{,}012 \cdot \bar{X}_{NH_4NO_{3[]l}} \cdot \Delta H_{diz.\ NH_4NO_3} + 0{,}015 \cdot$$

$$\cdot \bar{X}_{NH_4NO_{2[]l}} \cdot \Delta H_{diz.\ NH_4NO_3} - 0{,}055 \cdot (0{,}225 \cdot \bar{X}_{NH_4NO_{3[]l}} +$$

$$+ \bar{X}_{NH_4NO_{2[]l}}) \cdot \Delta H_{cond.\ H_2O}] \qquad (13)$$

Mărimile necesare pentru calculul bilanţului termic sînt prezentate în tabelul 1.

2. Analiza desfăşurării procesului la echilibru

În procesul de formare a azotatului de amoniu direct din oxizi de azot, echilibrul termodinamic se concretizează prin echilibrul reacţiilor chimice, echilibrul formării şi creşterii de germeni de fază solidă şi echilibrul de fază lichid—vapori. Calculînd cu ajutorul datelor termodinamice constantele de echilibru pentru reacţiile (1—4), se obţin datele prezentate în figura 2.

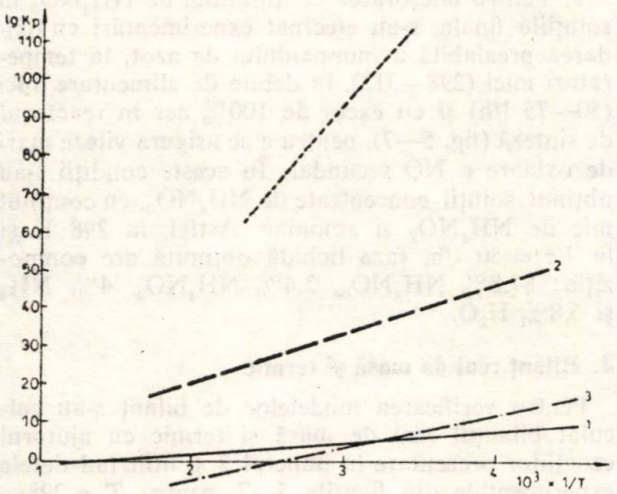


Fig. 2. Variaţia constantei de echilibru pentru reacţiile (1) — (4) cu temperatura.

Pentru reacţia globală (6), constanta de echilibru la $T = 298$—363 K are valori cuprinse între $K_p = 10^{22}$—10^{18}, ceea ce demonstrează că la echilibru gradul de transformare este egal cu 1. Echilibrul de fază lichid-vapori în sistemul $NH_4NO_3 — NH_4NO_2 — NH_3 — H_2O$ se concretizează prin determinarea $p^e_{NH_3}$ şi $p^e_{H_2O}$, în funcţie de temperatură, presiune şi compoziţia fazei lichide. Ţinînd cont că în faza lichidă azotitul de amoniu este în cantitate mică ($\bar{X}_{NH_4NO_2} < 2{,}5\%$), echilibrul lichid—vapori poate fi cercetat pe baza diagramelor specifice în sistemul $NH_4NO_3 — NH_3 — H_2O$ existente în literatură [6].

3. Rezultate experimentale

Cercetarea experimentală are ca scop stabilirea condiţiilor optime de realizare la scară de laborator a procesului de obţinere a azotatului de amoniu direct din oxizi de azot şi a calităţii produsului obţinut. Instalaţia de experimentare este prezentată în figura 3.

Determinările experimentale au fost efectuate la temperaturi cuprinse între 298 şi 363 K, la viteze spaţiale de la 50 la 200 l/h şi cu amestec de gaze de compoziţii variind de la valoarea stoichiometrică la 100% exces de aer în reactorul de sinteză. Compoziţia amestecului de gaze utilizate la experimentări este: 13,75% (vol) NH_3, 13,75% (vol) NO, 6,88% (vol) H_2O, 65,62% (vol) aer. Gradul de transformare al amoniacului s-a calculat cu ecuaţia (14), stabilită pe baza modelelor de bilanţ de masă:

$$\eta_{NH_3} = \frac{0{,}425 \cdot \bar{X}_{NH_4NO_{3[]l}}}{\bar{X}^0_{NH_{3[]g}}} \qquad (14)$$

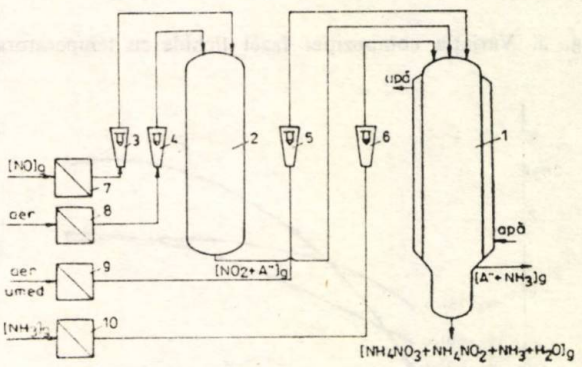


Fig. 3. Instalaţia experimentală de laborator pentru obţinerea azotatului de amoniu direct din oxizi de azot: *1* — reactor pentru sinteza azotatului de amoniu; *2* — reactor pentru oxidarea NO la NO_2; *3—6* rotametre; *7—10* vase tampon.

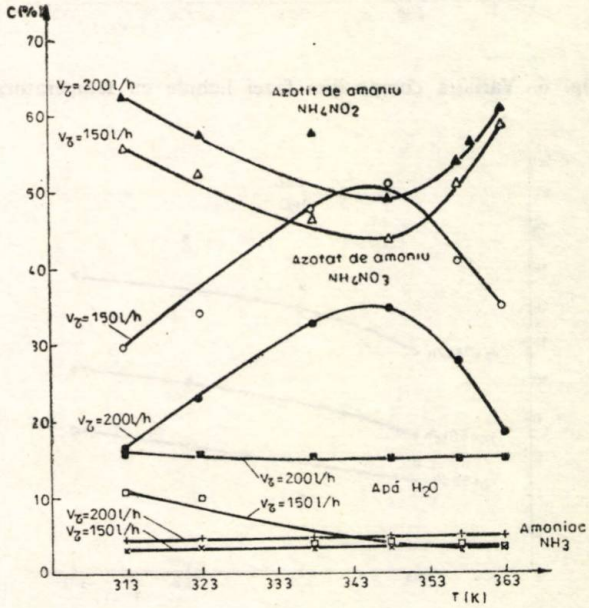


Fig. 4. Variaţia compoziţiei soluţiei de azotat de amoniu cu temperatura şi debitul de alimentare.

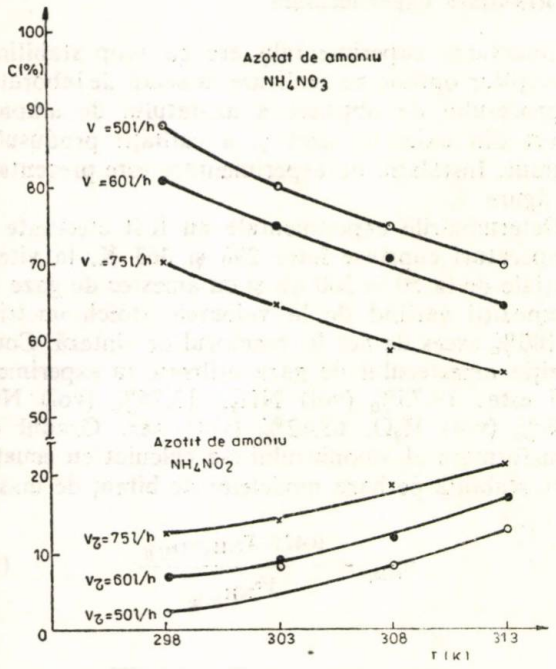


Fig. 5. Variaţia compoziţiei fazei lichide cu temperatura.

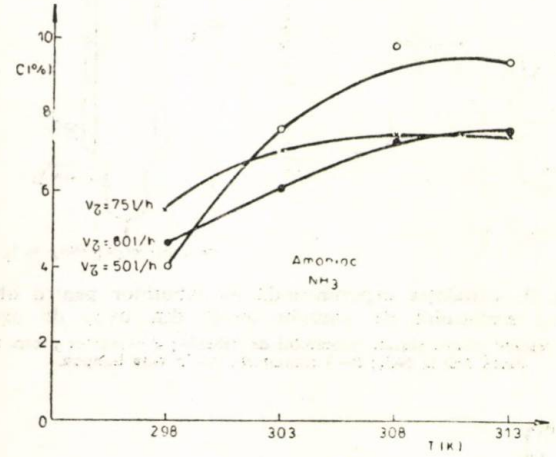


Fig. 6. Variaţia compoziţiei fazei lichide cu temperatura.

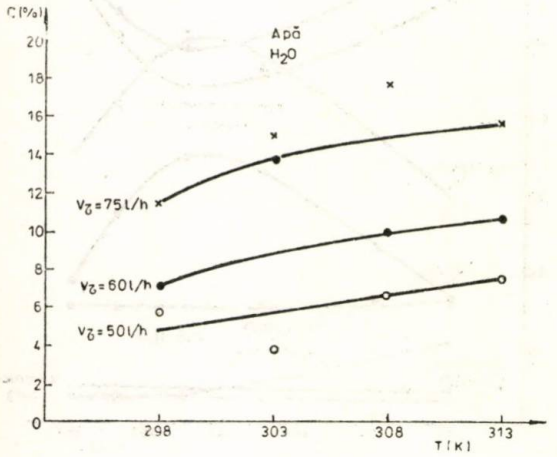


Fig. 7. Variaţia compoziţiei fazei lichide cu temperatura.

Pentru aprecierea calităţii soluţiilor de azotat obţinute s-au determinat fracţiile de masă ale NH_4NO_3, NH_4NO_2, şi NH_3 în faza lichidă şi de asemenea, s-a determinat conţinutul de amoniac în faza gazoasă finală.

Metodele de analiză utilizate sînt cele standardizate şi prezentate în literatura de specialitate [7—10]. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 4—7.

Prin analiza rezultatelor experimentale obţinute se pot desprinde următoarele concluzii:

1. Determinările experimentale preliminarii efectuate în regim adiabatic, utilizînd amestec stoichiometric de reactanţi şi un debit de alimentare de 200 l/h, fără oxidarea prealabilă a NO, indică creşterea temperaturii pînă la temperatura de fierbere a soluţiei şi obţinerea unei faze lichide cu conţinut ridicat de NH_4NO_2. Aceste condiţii nu sînt indicate pentru realizarea procesului din cauza calităţii necorespunzătoare a produsului obţinut.

2. Determinările experimentale efectuate în regim izoterm, la temperaturi variind între 315 şi 363 K, la debite de alimentare de 150—200l/h şi fără oxidarea prealabilă a monoxidului de azot (fig. 4) conduc la concluzia că temperaturile coborîte şi timpul mare de staţionare (debite mici) favorizează obţinerea de soluţii cu conţinut ridicat de NH_4NO_3, însă aceste soluţii au încă un conţinut mare de NH_4NO_2 — compus nedorit în produsul final.

3. Pentru micşorarea conţinutului de NH_4NO_2 în soluţiile finale, s-au efectuat experimentări cu oxidarea prealabilă a monoxidului de azot, la temperaturi mici (298—313), la debite de alimentare mici (50—75 l/h) şi cu exces de 100% aer în reactorul de sinteză (fig. 5—7), pentru a se asigura viteze mari de oxidare a NO secundar. În aceste condiţii s-au obţinut soluţii concentrate de NH_4NO_3, cu conţinut mic de NH_4NO_2 şi amoniac. Astfel, la 298 K şi la $V\tau$ = 50 l/h, faza lichidă obţinută are compoziţia: 87,8% NH_4NO_3, 2,4% NH_4NO_2, 4% NH_3 şi 5,8% H_2O.

4. Bilanţ real de masă şi termic

Pentru verificarea modelelor de bilanţ s-au calculat bilanţul real de masă şi termic cu ajutorul ecuaţiilor prezentate la punctul 2 şi utilizînd datele experimentale din figurile 5—7, pentru T = 298—313 K şi $V\tau$ = 50 l/h. Rezultatele sînt prezentate în tabelele 4 şi 5.

Tabelul 4

BILANŢ REAL DE MASĂ

T, K	NH_4NO_3, %	NH_4NO_2, %	NH_3, %	H_2O, %	$m[]l$, g/h	$m[]g$, g/h	$X \cdot 10^3_{NH_3}$ [g	η NH_3
298	87,8	2,4	4,0	5,8	24,4	35,0	4,2	0,972
303	80,09	8,7	7,5	3,8	21,8	37,8	6,4	0,955
308	75,0	8,6	9,9	6,5	19,8	39,9	8,6	0,936
313	70,0	13,0	9,4	7,6	17,8	41,9	1,2	0,908

Tabelul 5

BILANȚ TERMIC REAL

Călduri intrate, J/h;		Călduri ieșite, J/h	
$Q^0_{[]g}$	= 20 312,8	$Q_{[]g}$	= 11 975,6
Q_{pr}	= 24 200,0	$Q_{[]l}$	= 13 721,1
Q_i	= 44 512,8	Q_e	= 25 696,7
	Q_{rec} = 18 816,1		

Se constată că procesele de transformare independente luate în considerare descriu cantitativ, cu suficientă exactitate, procesul chimic principal. De asemenea, cantitatea de căldură recuperată este de 18,8 kJ/h.

5. Concluzii

S-a studiat posibilitatea obținerii azotatului de amoniu printr-un procedeu neconvențional, direct din oxizii de azot rezultați prin oxidarea catalitică a amoniacului. S-au elaborat modele de bilanț de masă și termic pentru procesul chimic principal și s-au verificat aceste modele pe baza datelor experimentale proprii.

Cercetarea experimentală a procesului la scară de laborator, într-o instalație de concepție și construcție proprie, conduce la stabilirea condițiilor optime de realizare a procesului, condiții ce permit obținerea de soluții de NH_4NO_3 cu concentrații ridicate și cu conținut mic de NH_4NO_2.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., HAGIU, C., ANDREI, R., și DEAK, A., Brevet RO. nr. 69798, 1979.
2. CALISTRU, C. și LEONTE C., „Tehnologia substanțelor anorganice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
3. * * * „Manualul inginerului chimist", II, Ed. Tehnică, București, 1952, p. 1 502.
4. MASANORI, N., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 1967, p. 1 833.
5. * * *, Spravocinik azotcika, II, Izd. Himia, Moscova, 1969, p. 123.
6. BERGMAN, A. G., J. prikl. him., 39, 1966, p. 2 825.
7. ALEXEEV, V., „Analyse quantitative", Moscova, 1975.
8. LITEANU, C. și HOPIRTEAN, E., „Chimie analitică cantitativă — Volumetria" Ed. VII-a, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
9. DUCA, A. „Chimie analitică generală", lito, Inst. Politehnic, Iași, 1974.
10. GROSEV, A. P. „Analiză tehnică", Ed. Tehnică, București, 1955.

Intrat în redacție: 22.III.1989

brevete

FIBRĂ ACRILICĂ BICONSTITUENTĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA

Brevet RO nr. 95308

Invenția se referă la o fibră biconstituentă destinată obținerii blănurilor sintetice, plușurilor, stofelor de mobilă și tricotajelor de calitate superioară și la un procedeu de obținere.

Fibra este constituită dintr-un amestec de 75—80% copolimer acrilic cu > 90% acrilonitril (de tipul acrilonitril-acetat de vinil-alfa-metilstiren 90:6,5:3,5) și 25—20% copolimer binar acrilonitril-acrilat polietoxilat 80:20—75:25).

Acrilatul polietoxilat are formula generală:

$CH_2=CHCOO(CH_2CH_2O)_n-R$

unde: R = hidrogen, alchil C_{12-16} și $n = 5-85$

Conform procedeului descris se filează o soluție conținînd 14% amestec polimer, 75% carbonat de etilenă și 11% apă, în condiții în sine cunoscute.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— se obțin fibre acrilice cu proprietăți superioare: luciu, antistatizare de lungă durată, hidrofilie mărită, pilling redus, capacitate de vopsire îmbunătățită, contracție controlabilă în domeniul 18—30%;

— procedeul poate fi aplicat pe instalațiile de fibre acrilice existente cu foarte mici modificări.

Cerere de brevet nr. 123016
Data înregistrării: 17.04.86
Data publicării: 27.07.88
Int.Cl.$_4$: D01F6/38
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Combinatul de Fibre Sintetice, Săvinești, Piatra Neamț.

PLASTIFIANT PENTRU COMPOZIȚII DE CAUCIUC ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTUIA

Brevet RO nr. 95160

Invenția se referă la un plastifiant utilizat în compozițiile de cauciuc pentru banda de rulare a anvelopelor și la un procedeu pentru obținerea acestuia.

Plastifiantul conform invenției este constituit din pudretă de cauciuc și bucăți de cauciuc de aer uzate, de dimensiuni 4—6 cm/10—12 cm și un amestec de hidrocarburi conținînd 0,4—1,2 p.gr. hidrocarburi aromatice, 0,3—1,1 p.gr. hidrocarburi parafinice și 0,15—0,4 p.gr. hidrocarburi naftenice, raportul între deșeurile de cauciuc și amestecul de hidrocarburi fiind de 1:1 în gr.

Conform procedeului descris deșeurile de cauciuc și amestecul de hidrocarburi se omogenizează într-o autoclavă cu agitare de 75—100 rot/min, timp de 5—10 min, la temperatura de 160—180°C.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— recuperarea camerelor de aer și a șapei rezultate la deșaparea anvelopelor prin valorificarea lor în compoziții de bandă de rulare pentru anvelope;

— economisirea de cauciuc sintetic.

Cerere de brevet nr. 122955
Data înregistrării: 11.04.86
Data publicării: 29.07.88
Int.Cl.$_4$: C08J11/04, C08L17/00
Titular: Întreprinderea de Anvelope, Zalău, județul Sălaj

GHEORGHE NECHIFOR
GEORGETA POPESCU
BUJOR ALBU

Membrane în procesele de separare

II. Ultrafiltrarea

C.Z.: 66.067.38

Lucrarea prezintă ultrafiltrarea ca proces de separare şi ca fenomen de membrană, fiind abordată prin prisma problemelor ce apar la transpunerea procesului în practică. Se discută fenomenul de polarizare de concentraţie şi se prezintă modalităţile de operare şi configuraţiile membranelor, indicîndu-se principalele elemente de inginerie a ultrafiltrării. Se precizează metodele de obţinere a membranelor şi se trec în revistă principalele aplicaţii.

The paper presents the ultrafiltration as a separation process and as a membrane phenomenon, approched by means of the problems arising at the practical application of the process. The concentration bias phenomenon is discussed and the operating means and membrane configurations are presented the main engineering elements for the ultrafiltration being presented. The methods of membrane obtaining are underlined and the main applications are reviewed.

В работе рассмотрена ультрафильтрация, как процесс разделения и мембранное явление, под углом зрения проблем, возникающих при внедрении процесса в практику. Обсуждается феномен поляризации концентрации и представлены способы оперирования и конфигурации мембран, причем указываются главные инженерные элементы ультрафильтрации. Уточняются методы получения мембран и даётся обзор важнейших случаев применения.

Progresele înregistrate în modernizarea proceselor tehnologice din industria chimică sînt şi rodul succeselor obţinute în separarea componenţilor unui sistem. O imagine de ansamblu a proceselor de separare este prezentată în figura 1 [1]. În cadrul proceselor indicate de P o r t e r, un loc aparte îl ocupă cele implicînd separarea prin membrane: electrodializa, dializa, osmoza inversă, ultrafiltrarea şi microfiltrarea. Luînd în considerare mărimea speciilor chimice separate şi factorii determinanţi ai separării, se observă că procesele de membrană pot fi utilizate cu succes în separarea ionilor, a moleculelor, a macromoleculelor, a sistemelor coloidale şi a suspensiilor fine, constituind o alternativă pentru alte procese de separare: distilare, rectificare, extracţie cu solvenţi, ultracentrifugare ş.a.

Realizarea primelor membrane asimetrice, care au permis separări eficiente atît din punctul de vedere al selectivităţii, cît şi al fluxurilor [2], a condus la transpunerea industrială a proceselor de membrană, obţinîndu-se astfel tehnologii cu separări fără transformări de fază, consumuri reduse de energie, economii de substanţe chimice, operare continuă, asigurarea unor condiţii de lucru sterile, posibilitatea automatizării şi ridicarea la scară fără dificultăţi [3].

K e s t i n g consideră osmoza inversă, ultrafiltrarea şi microfiltrarea ca operaţii de filtrare înaintată [4] (fig. 2). Trebuie subliniat faptul că dacă trecerea de la filtrarea propriu-zisă la micro- şi ultrafiltrare nu implică dificultăţi, la ultrafiltrarea înaintată şi mai ales, la osmoza inversă, apar fenomene complexe datorate interacţiunii fizico-chimice a mediului de separat cu membrana.

Abordarea unor tehnologii în care apare ca operaţie de separare *ultrafiltrarea* necesită cunoaşterea caracteristicilor membranelor, a sistemelor de separat, a ingineriei procesului şi a posibilelor adaptări ale instalaţiilor actuale.

Ultrafiltrarea

Termenul de „*ultrafiltrare*" a fost utilizat pentru prima dată de Bechhold în 1907 [7], tot el fiind acela care a realizat pîlnia de ultrafiltrare „pîlnia Bechhold". Ultrafiltrarea (UF) este procesul de separare dintr-un sistem a unor particule coloidale sau macromolecule printr-o membrană semipermeabilă [5]. În literatura anilor '60 sînt utilizaţi şi alţi termeni care desemnează în fapt acelaşi proces: hiperfiltrare, filtrare moleculară, microfiltrare şi osmoză inversă [6]. Această stare de fapt este cauzată — aşa cum se observă şi din figurile 1 şi 2—de întrepătrunderea proceselor de separare. În decursul anilor s-au depus eforturi în a delimita strict procesele de UF şi osmoză inversă (RO), mulţi cercetători considerînd domeniul ultrafiltrării de la 500 dalton pînă la limita rezoluţiei microscopului optic 0,5 μm. M c h a e l s desemnează

* Nota I a apărut în Rev. Chim (Bucureşti), 39, nr. 9, 1988, p. 769.

Ing. GHEORGHE NECHIFOR, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. GEORGETA POPESCU şi fiz. BUJOR ALBU, ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.

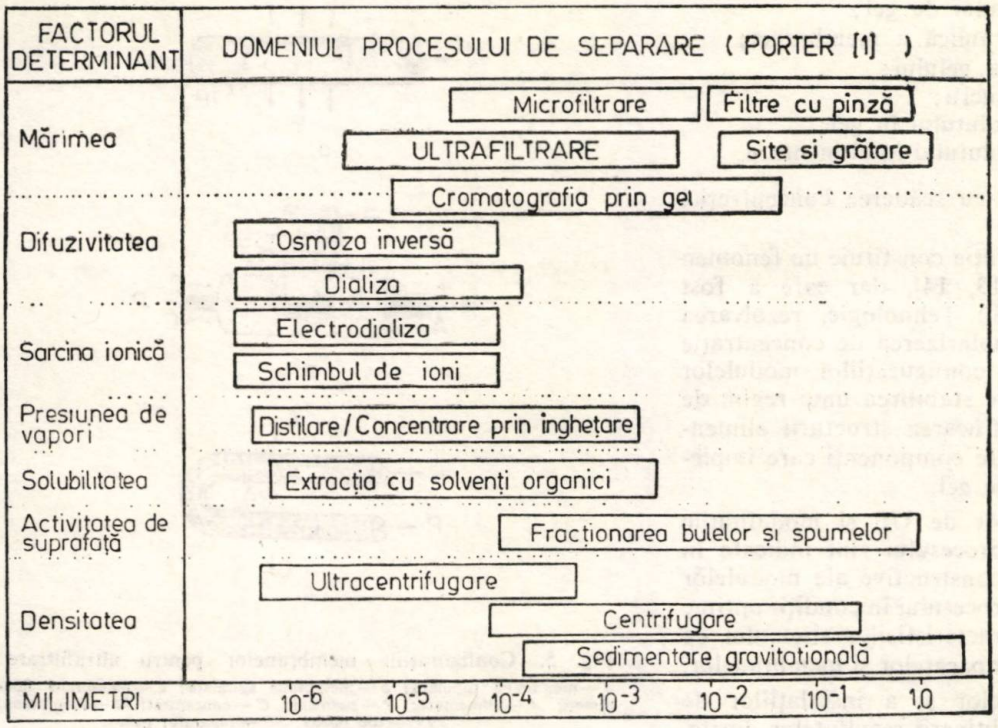


Fig. 1. Ansamblul proceselor de separare.

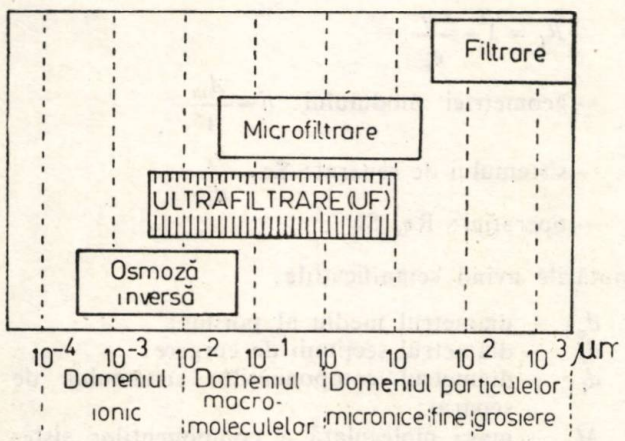


Fig. 2. Procese de filtrare înaintată.

RO ca procesul de membrană prin care se separă specii chimice de dimensiuni similare mărimii moleculelor solventului, iar UF ca procesul prin care se realizează reținerea pe membrană a unor specii chimice de dimensiuni ce depășesc cu un ordin de mărime molecula solventului [7], dar pînă la limita rezoluției microscopului optic. Realizarea practică a unor separări avansate impune prezența unor membrane microporoase, cu o distribuție a porilor care să asigure o caracteristică de excludere puternică [8].

Transferul de masă în cazul ultrafiltrării poate fi aproximat fie prin modelul curgerii capilare, fie prin modelul difuzional [9]. Neconcordanțele dintre permeația calculată și cea determinată experimental precum și abaterile de la linearitate ale dependenței fluxului de permeat în funcție de presiunea de lucru (fig. 3) este o consecință a fenomenului de *polarizare de concentrație* [10]. Polarizarea de concentrație la interfața membrană-soluție se caracterizează corespunzător utilizînd modelul filmului în care transportul logitudinal prin stratul-limită este considerat neglijabil [11]. La ultrafiltrarea soluțiilor macromoleculare, se observă practic că prin creșterea presiunii fluxul de permeat crește inițial și apoi rămîne constant sau scade, independent de presiunea aplicată. Fenomenul a fost explicat pentru prima oară de Blatt prin formarea pe suprafața membranei a unui strat de gel [12]. Fluxul de permeat este în acest caz dat de ecuațiile (1) și (1'):

$$J_{v_{\lim}} = \frac{\Delta p}{R_m + \frac{l_g}{P_g}} \qquad (1)$$

$$J_{v_{\lim}} = k \ln \frac{C_g}{C_b} \qquad (1')$$

unde:

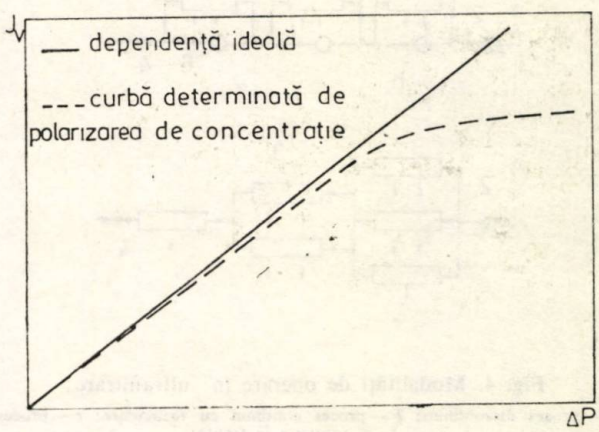


Fig. 3. Dependența fluxului de presiunea de operare.

l_g este grosimea stratului de gel;
R_m — rezistența hidraulică a membranei;
P_g — permeabilitatea gelului;
Δ_p — presiunea de lucru;
c_g — concentrația solutului în gel;
c_b — concentrația solutului în alimentare.

Fluxul-limită J_v crește cu scăderea concentrației solutului în alimentare.

Polarizarea de concentrație constituie un fenomen observat experimental [13, 14], dar care a fost abordat teoretic [15, 16]. Tehnologic, rezolvarea problemelor ridicate de polarizarea de concentrație constă în perfecționarea configurațiilor modulelor de UF [17] care urmăresc stabilirea unui regim de curgere adecvat sau modificarea structurii alimentării [18], prin adaosuri de componenți care împiedică formarea stratului de gel.

Configurațiile modulelor de UF și modalitățile practice de realizare a procesului sînt indicate în figurile 5 și 4. Soluțiile constructive ale modulelor de UF permit utilizarea procesului în condiții optime numai prin corelarea caracteristicilor sitemului de separat cu performanțele aparatelor și membranelor.

În proiectarea modulelor și a instalațiilor de ultrafiltrare, în vederea obținerii rezultatelor dorite, se iau în considerare următorii parametri [3]:

„*Parametrii de bază*" aparținînd:
— membranei: d_p, σ_p^2, cut-off, l_p, ε_m;
— geometriei modulului: d_t, l_t, A_m;
— sistemului de separat: d_i (M_i), σ_i^2, ν_i, c_i, c_{im};
— operației: Δp, J, $\overline{V}$, T;
„*Parametrii derivați*" aparținînd:
— membranei: $W_m = f(d_p, l_p, \varepsilon_m)$; $R_m = f(d_i)$;

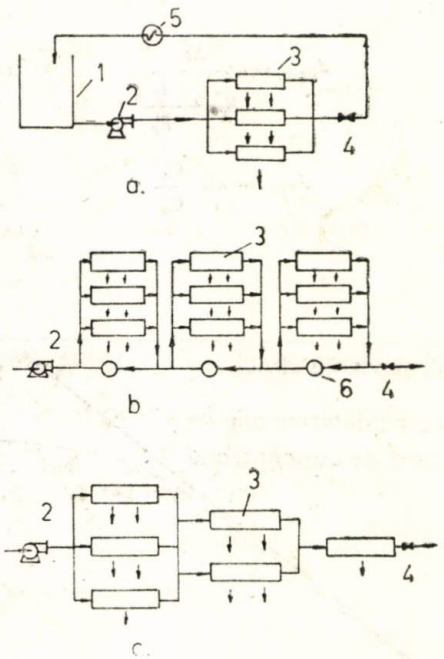


Fig. 4. Modalități de operare în ultrafiltrare:
a — proces discontinuu; *b* — proces continuu cu recirculare; *c* — proces continuu în trepte;
1 — rezervor; *2* — pompă; *3* — module de ultrafiltrare; *4* — ventil; *5* — schimbător de căldură; *6* — pompe de recirculare.

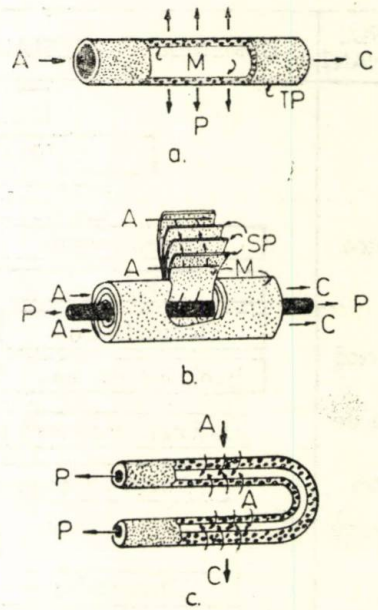


Fig. 5. Configurațiile membranelor pentru ultrafiltrare:
a — membrană tubulară; *b* — membrană spiralată; *c* — membrană fibră lumen; *A* — alimentare; *P* — permeat; *C* — concentrat; *M* — membrană; *TP* — tub poros; *SP* — separator poros.

$$R_i = 1 - \frac{c_{if}}{c_i}$$

— geometriei modulului: $d = \frac{A_m}{V}$

— sistemului de separat: $\mathrm{Sc} = \frac{\nu_i}{d_i}$

— operației: Re, Sh

notările avînd semnificațiile:

d_p — diametrul mediu al porilor;
d_t — diametrul secțiunii de curgere;
d_i — diametrul componenților sistemului de separat;
M_i — masa moleculară a componenților sistemului;
σ_p^2, σ_i^2 — distribuția mărimii porilor și, respectiv, a componenților sistemului de separat;
cut-off — masa moleculară de siguranță;
l_p — grosimea membranei (lungimea porului);
l_t — lungimea fantei de curgere;
ε_m — porozitatea membranei;

W_m — retenție intrinsecă;
R_i — retenția;
A_m — aria membranei;
R_m — rezistența hidraulică a membranei;
ν_i — viscozitatea soluției;
Δ_p — presiunea de lucru; T — temperatura de lucru;
J — fluxul volumic;
c_i, c_{im} — concentrația solutului în soluție și respectiv în membrană
$\overline{V}$ — volumul soluției;
Sc — numărul lui Schmidt;
Re — numărul lui Reynolds;
Sh — numărul lui Sherwood.

Studierea din punctul de vedere al ingineriei chimice a procesului de ultrafiltrare presupune şi considerarea compactării membranei, atît prin apariţia unor depozite de natură fizico-chimică, cît şi prin modificarea sistemului poros al membranei, ca urmare a presiunii optime de lucru.

Membrane pentru ultrafiltrare

Membranele destinate ultrafiltrării constituie una dintre problemele cu care utilizatorii acestui proces de separare încep abordarea domeniului. Acceptînd propunerea lui Michaels în privinţa UF este evidentă necesitatea utilizării unor membrane microporoase în proces.

Tehnologiile actuale nu permit fabricarea fără defecte a membranelor omogene cu grosimea sub 10 μm şi, oricare ar fi mecanismul de transfer de masă (difuzional sau Poiseuille), permeabilitatea prin aceste membrane este scăzută şi nu poate prezenta interes industrial. Pornind de la lucrările de pionierat a lui Reid şi Breton [19], Loeb şi Sourirajan realizează în anii '60 un nou tip de membrană cu structură anizotropă sau asimetrică, care a permis dezvoltarea proceselor de membrană, în general, şi a osmozei inverse şi a ultrafiltrării, în special [2, 20, 21]. Proprietăţile de separare ale acestui tip de membrană (permeabilitatea, selectivitatea) depind de structura stratului omogen. Membranele cu textură microporoasă au stratul activ compus dintr-un număr impresionant de pori (10^{10} pori/cm^2), dimensiunile lor fiind cuprinse între 20 şi 200 A. La acest tip de membrană diferenţele sînt date de dimensiunea porilor, fiind caracterizat complet prin „cut-off" şi permeabilitate. Structura membranelor actuale poate fi reprezentată schematic ca în figura 6 [22].

Atenţia cercetătorilor din domeniul ultrafiltrării se concentrează asupra membranelor poroase şi asimetrice. Există patru căi de a obţine bariere microporoase:

a) prin modificarea membranelor dense (neporoase) pentru care se aplică următoarele tehnici:

— includerea în membrana densă a unor substanţe care se extrag ulterior [23];

— posttratarea filmelor dense cu modificarea structurii [24]:

— bombardarea membranelor neporoase cu neutroni sau ioni [25, 26]:

b) împachetarea unor particule de diverse forme (sfere, cilindri) în pelicule;

c) micşorarea porilor în vederea obţinerii dimensiunilor dorite în proces, care se poate realiza prin:

— posttratarea membranelor cu pori mari [27];

— acoperirea membranelor cu pori mari cu pelicule formate „ in situ" (dinamic) [28, 29];

d) obţinerea directă a sistemului de pori urmărit (membrane asimetrice) [2, 30].

Procedeul care stă la baza obţinerii de membrane asimetrice este inversia de fază [2]. Etapele acestui procedeu sînt cunoscute [31] şi cuprind:

— prepararea soluţiei polimerice;

— filtrarea şi dezaerarea soluţiei obţinute;

— extinderea sub formă de peliculă;

— evaporarea solvenţilor;

— inversia de fază;

— posttratarea.

Polimerii utilizaţi în prezent pentru obţinerea membranelor asimetrice sînt: derivaţii de celuloză, polisulfonele, polifenilenoxizii, policlorura de vinil, poliamidele, poliacrilonitrilul.

Tendinţele actuale în prepararea membranelor sînt: obţinerea membranelor cu permeabilităţi mari fără scăderea selectivităţii (în general, membrane asimetrice), sinteza de polimeri cu performanţe ridicate în prepararea membranelor (puri, selectivi, inerţi faţă de mediile de lucru, rezistenţi termic şi mecanic, perfecţionarea instalaţiilor de format membrane, posttratarea, reproductibilitatea membranelor.

Aplicaţii

Obţinerea de membrane cu caracteristici superioare a permis extinderea gamei de aplicaţii ale procesului de ultrafiltrare. În prezent acest proces şi-a găsit aplicaţii numeroase, dintre care se pot aminti:

a) purificarea şi concentrarea suspensiilor industriale de coloranţi în vederea îndepărtării ionilor reziduali [32]:

b) obţinerea reactivilor de uz electronic, cu conţinut redus de particule materiale [33];

c) îndepărtarea din apele reziduale industriale a unor compuşi, ca: substanţe tensioactive [34, 35], coloranţi [36, 37], latexuri acrilice [38], proteine [39];

d) recuperarea din apele reziduale a unor substanţe utile, cum sînt: vopselele din efluenţii operaţiilor de electrodepunere [38], serurile de proteine din reziduurile de la abatoare [40], coloranţii din apele reziduale din industria chimică [41];

e) implicarea tot mai largă a UF în biotehnologii [42, 43], caz în care principalele utilizări pot fi redate schematic astfel [42]:

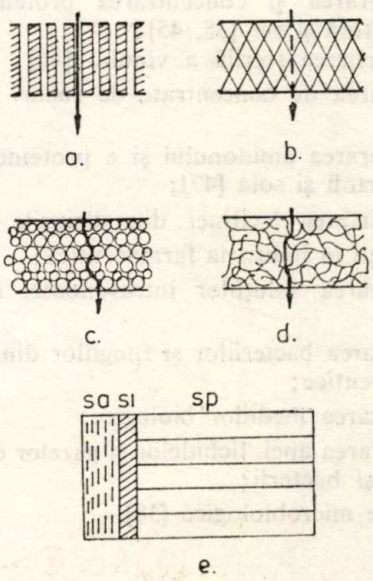
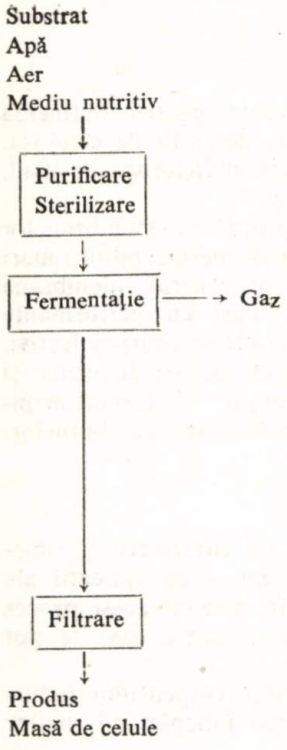


Fig. 6. Reprezentarea schematică a membranelor:
a — poroasă; *b* — densă; *c* — nodulară; *d* — spongioasă; *e* — asimetrică (*sa* — strat activ; *si* — strat intermediar; *sp* — strat poros.)



Prelucrare în amonte

— purificarea apei;
— purificarea substratului;
— sterilizarea mediului;
— sterilizarea aerului.

Bioreactor

— îndepărtarea produsului in situ;
— recuperarea celulelor;
— suport de catalizator sau substanţe absorbante;
— imobilizarea celulei;
— aerarea culturii fără bule.

Prelucrarea în aval

— recuperarea celulelor;
— îndepărtare produs;
— filtrare;
— tratarea apei pentru recirculare.

Pînă în prezent s-au pus la punct următoarele aplicări ale membranelor în biotehnologie:

— concentrarea enzimelor extracelulare din soluţii diluate;

— îndepărtarea sărurilor din soluţiile enzimatice;

— realizarea de reactoare cu membrane pentru cataliza enzimatică;

— obţinerea de membrane cu enzime imobilizate în sistem cu flux continuu;

— traparea de celule (de exemplu *Sulfolobus solfataricus)* în membrane capilare [44];

f) modernizarea tehnologiilor din industria alimentară:

— obţinerea concentratelor din lapte [45];

— recuperarea şi concentrarea proteinelor din lapte, smîntînă şi zer [38, 45];

— îmbutelierea sterilă a vinului [46];

— realizarea de concentrate de sucuri de fructe [38, 45];

— recuperarea amidonului şi a proteinelor vegetale din cartofi şi soia [47];

— îndepărtarea lecitinei din uleiurile vegetale;

g) aplicaţii în industria farmaceutică:

— sterilizarea soluţiilor intravenoase, intramusculare;

— eliminarea bacteriilor şi fungiilor din preparatele farmaceutice;

— sterilizarea mediilor biologice;

— purificarea apei, lichidelor şi gazelor de microimpurităţi şi bacterii;

— analize microbiologice [38].

Concluzii

Avantajele pe care le prezintă procesele de membrană au impus transpunerea acestora în practica industrială. Cele mai largi aplicaţii le prezintă ultrafiltrarea, datorită progreselor obţinute în prepararea membranelor asimetrice şi depăşirii problemelor ridicate de ingineria procesului.

Bibliografie

1. PORTER, M. C. şi MICHAELS, A. S., Chem. Technol., **1**, 1971, p. 51.
2. LOEB, S. şi SOURIRAJAN, S., UCLA Rept., 60—60, 1969.
3. FLASCHEL, E., WANDREY, C. şi KULA, M.R., ,,Advances in Biochemical Engineering Biotechnology", Springer Verlag, Berlin, 1983, p. 74.
4. KESTING, R.E., ,,Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill Inc., New York, 1971, p. 3.
5. MEARS, P., ,,Membrane Separation Processes", Elsevier Sci, Publ. Co., Amsterdam, 1976.
6. HWANG, S T. şi KAMMERMEYER, K., ,,Membranes in Separation", Wiley Interscience, New York, 1975, p. 28.
7. MICHAELS, A.S., în ,,Advances in Separation and Purification", Wiley Interscience, New York, 1968, p. 297.
8. BLATT, W. F., în ,,Membrane Separation Processes", Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 85.
9. NECHIFOR, Gh., POPESCU, G. şi ALBU, B., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 9, 1988, p. 745.
10. JONSSON, G. şi BOESEN, C.E., ,,Synthetic Membrane Processes", Academic Press, New York, 1984, p. 101.
11. JOHNSSON, G. şi BOESEN, C. E., Desalination, **21**, 1977, p. 1.
12. BLATT, W. F., DRAVID, A., MICHAELS, A. S. şi NELSEN, L., ,,Membrane Science and Technology", Plenum Press, New York, 1970, p. 47.
13. PORTER, M. C., Ind. Chem. Prod. Res. Develop, **11**, 1972, p. 234.
14. BLATT, W. F., HUDSON, B. G., ROBINSON, S. M., şi ZIPILIVAN, E. M., Nature (London), **216**, 1967, p. 511.
15. JOHNSON, A. R., ,,Concentration Polarization in Reverse Osmosis under Natural Convection", Ph. D. Thesis, Stanford University, 1970.
16. MERTEN, U., ,,Desalination by Reverse Osmosis", Mit Press, Canbridge, 1966.
17. RAUTENBACH, R., ,,Membrane Phenomena and Processes", Techni cal University of Wroclaw, Wroclaw, 1986, p. 275.
18. PAUL, D. R. şi MOREL, G., ,,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3 rd. Ed. Wiley Interscience, New York, **15**, 1981, p. 92.
19. REID, C. E. şi BRETON, E. J., J. Appl. Polym. Sci., **1**, 1959, p. 133.
20. LOEB, S. şi SOURIRAJAN, S., Adv. Chem., **38**, 1962, p. 117.
21. LOEB, S. şi SOURIRAJAN, S., Brevet S.U.A., nr. 3133132, 1964.
22. JONSSON, G., în ,,Membrane Phenomena and Processes", Technical University of Wroclaw, Wroclaw, 1986, p. 67.
23. KIMURA, S. şi NOMURA, T., Desalination, **38**, 1981, p. 373.
24. BROWN, W., Biochem. J., **9**, 1915, p. 591.
25. FLEISCHER, R. L., PRICE, P. B. şi WALKER, R. N., Science, **149**, 1965, p. 383.
26. * * * Nucleopore Corp. Bulletins.
27. EDFORD, W. J., Trans. Faraday Soc., **33**, 1937, p. 1 094.
28. KRAUS, K., PHILLIPS, H., MARCINKEWSKY, A. şi JOHNSON, J., Desalination, **1**, 1966, p. 225.
29. KRAUS, K., SCHOR, A. şi JOHNSON, J., Desalination, **2**, 1967, p. 243.
30. PAPKOV, S. P., ,,Galatinous State of Polymers", Khimiia, Moscova, 1974.
31. NECHIFOR, Gh., POPESCU, G., ALBU, B. G. şi BUTUC, E., Primul Simpozion naţional de membranologie, Piatra-Neamţ, 1988.
32. HOAH, E. A., Brevet R.F.G., nr. 8204725, 1973; * * * Brevet S.U.A., nr. 4225432, 1980; * * * E. P., 49802, 1982; Brevet Japonia, nr. 6015462, 1985; Brevet Japonia, nr. 6015463, 1985.
33. LAFEUILLE, D., ROCHE, D. şi JULEFF, E., Solid State Technol., **18**, 1975, p. 43.
34. APOSTOVA, I. V. şi SAMOILOVA, L. M., Neftepererab. Neftekhim., **11**, 1976, p. 13.
35. BHATTCHARYYA, D., JUMAWAN, A. B. şi GRIEVES, R. B., Separ. Sci. Technol., **14**, 1979, p. 529.
36. DRIOLI, E. şi NAPOLI, R. M. A., Quad.-Ist. Ric. Acque, **45**, 1979, p. 45.
37. MAJEWSKA-NOWAK, K., WISNIEWSKI, J, şi WINNICKI, T., Environ, Protect. Eng., **13**, 1987, p. 25.
38. GOLDSMITH, R. L., DE FILIPPI, R. P., HOSSAIN, S. şi TIMMINS, R. S., ,,Membrane Processes in Industry and Biomedicine", Plenum Press, New York, 1971, p. 267.
39. PORTER, M. C. şi MICHAELS, A. S., Chem. Tech., mai, 1971, p. 248.
40. PORTER, M. C. şi MICHAELS, A. S., Chem. Tech. iul., 1971, p. 440.
41. ZHENGI, P. şi HAN, S., Huanjing Kexue, **4**, 1983, p. 1.
42. RIPPERGER, S. şi SCHULZ, G., Bioprocess Eng., **1**, 1986, p. 43.
43. STRATHMANN, H., Chemie-Technik., **11**, 1982, p. 813.
44. IORIO, G., în ,,Membrane Phenomene and Processes", Technical University of Wroclaw, Wroclaw, 1986, p. 183.
45. GEKAS, V., HALLSTROM, B. şi TRÄGARDH, FG., Desalination **53**, 1985, p. 95.
46. MARIN, G., MUJDABA, F., LUNGU, C., LASCAU, D. şi TITIRICI, M., Primul Simpozion naţional de membranologie, Piatra-Neamţ, 1988.
47. PORTER, M. C. şi MICHAELS, A. S. Chem. Technol., oct 1971, p.. 633

Intrat în redacţie: 5.V.1989

ALECSANDRU PAVEL

O concepție generală privind siguranța anticolaps a aparatelor tehnologice chimice și petrochimice

C.Z.: 66.023.23

Valorificîndu-se fundamentele teoriei stabilității mecanostatice a structurilor, se expune o concepție generală privind siguranța anticolaps a aparatelor tehnologice chimice și petrochimice.

According to the essential aspects of the theory of the mechanical — static stability of the structures, a general outlook regarding the anticollaps safety of the chemical and petrochemical equipments is presented.

Излагается общая концепция противоколлапсной надежности химических и нефтехимических технологических аппаратов, с использованием основ теории механостатической устойчивости структур.

Proprietatea unui sistem fizic sau tehnic, în general, și a unui aparat termomecanic, în particular, de a-și menține starea (poziția, configurația, forma constructiv-geometrică etc.) ori de a reveni de la sine la starea (poziția, configurația, forma constructiv-geometrică etc.) inițială, de referință, atunci cînd el este deplasat, deranjat sau distorsionat față de starea respectivă, ca urmare a materializării acțiunii unui *factor perturbator mecanic* de intensitate P_i ($i=1,2,\ldots,k$), se numește *stabilitate mecanică*. În funcție de modul cum se exercită acțiunea mecanică perturbatoare (static, dinamic, variabil), de alternativa asocierii sale cu alte acțiuni perturbatoare (termice, hidraulice, datorite relaxării sau fluajului etc.) și de stadiul comportării (elastice, elastoplastice sau plastice) a materialelor tehnice puse în operă, stabilitatea mecanică poate fi statică sau nestatică (dinamică, ondulantă etc.), termică → → termomecanică sau hidraulică → hidromecanică, elastică sau plastică ș.a. [1, 3]. Deoarece legislația tehnică în vigoare (v. prescripțiile tehnice ISCIR, ASME Code ș.a.) nu admite, într-un context normal, solicitări în afara domeniului așa-zis *elastic*, impunîndu-se restricția $\sigma_{max,\,ech} < \sigma^t_{0,2}$ (aici $\sigma_{max,\,ech}$ fiind tensiunile normale maxime sau echivalente, în N/mm² și $\sigma^t_{0,2}$ — limita tehnică de curgere a materialului pus în operă, la temperatura sa de calcul t, în N/mm²), evident, în această lucrare se vor sintetiza doar preceptele *stabilității elastomecanostatice* a aparatelor termomecanice (inclusiv tehnologice).

Antonim al stabilității poate fi — de la caz la caz — labilitatea, instabilitatea sau pierderea de stabilitate, care, în limbajul ingineresc autohton, se poate denumi *flambaj* → *flambare* — la componentele și sistemele de tip bară sau grindă, *voalaj* → *voalare* — la componentele, sistemele și structurile de speța plăcii plane, respectiv *colaps* → *colapsare* — la componentele, structurile și sistemele de tip înveliș, deci și la structurile/sistemele de tip recipient, rezervor, aparat tehnologic sau termomecanic, tubulatură, conductă, coloană tubulară și similare. În circumstanțe nominalizate, de la o stare (poziție, configurație, formă constructiv-geometrică etc.) anumită, definită ca fiind determinat *stabilă*, la o altă stare (poziție, configurație, formă constructiv-geometrică etc.) anumită, de asemenea definită ca fiind determinat *stabilă*, se poate trece numai printr-o stare (poziție, configurație, formă constructiv-geometrică etc.) intermediară de *instabilitate*, din punctul de vedere energetic executîndu-se un așa-numit SALT, respectiv *saltul calitativ* (în accepțiunea filozofică).

Pentru *cazul general*, se acceptă ca P_i să reprezinte intensitatea factorului perturbator mecanic de ordinul i ($i = 1, 2, \ldots, k$), de natura unei forțe exterioare (concentrate → $P_i = F_i$, în N; distribuite → presiune → $P_i = p_i$, în N/m², respectiv Pa etc.) sau interioare (denumite efort → $P_i = N_i$, în N), unui moment al cuplului de forțe exterioare sau interioare (moment încovoietor → $P_i = M_i$, în N.m), unei tensiuni mecanice (efort unitar → $P_i = \sigma_i$, în N/mm², respectiv MPa), unei diferențe de temperatură (denumite, practic, gradient termic → $P_i = \Delta t_i$, în °C) etc. Desigur, contextul tematic al elastostabilității sistemelor și structurilor tehnice de speța învelișurilor de revoluție (aparate tehnologice și termomecanice, recipiente, rezervoare, tubulaturi, conducte etc.) implică primordial numai factorii perturbatori P_i — compresiune longitudinală, compresiune din încovoiere, compresiune radială din presiune exterioară, compresiune sau constrîngere de natură termică etc. — care dau *efecte de compresiune* [4].

Valoarea P_{cr} pentru ($i = 1$), respectiv $P_{i\,cr}$ (pentru $i > 1$), corespunzătoare intensității factorului perturbator P_i, pentru care sistemul (structura) tehnic(ă) dat(ă) devine instabil(ă), se numește *critică*, intensitatea *maximă* a unui anumit factor

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești, Facultatea de Tehnologia Petrolului și Petrochimie.

perturbator (P_i), nominalizat ca atare, fiind P_{max}, σ_{max}, p_{max}, Δt_{max} etc. (pentru $i = 1$) sau $P_{i\,max}$, $\sigma_{i\,max}$, $p_{i\,max}$, $\Delta t_{i\,max}$ etc. (pentru $i > 1$) ş.a.m.d.

Potrivit *criteriului static* de stabilitate, se admite că sarcina * ($P_i = P \to P_{max}$) preluată de sistem (aparat tehnologic sau termomecanic, recipient, rezervor, conductă etc.) este *proporţională* cu un anumit (oarecare) parametru şi că micilor valori ale parametrului respectiv le corespunde — într-un interval considerat — o singură stare stabilă, caracteristică sistemului dat. Stările sistemului în preajma celei de bază se studiază variind (mărind) parametrul sarcinii. Acea valoare a parametrului pentru care (chiar numai) una dintre aceste stări devine, pentru prima oară, stare de echilibru, se numeşte valoare critică, ei corespunzîndu-i sarcina critică P_{cr}. Evident, pentru $P \to P_{max} > P_{cr}$, starea de bază dată încetează — de regulă **— să mai fie stabilă.

Studiind criteriul static pentru cazul general al stării tridimensionale de solicitare, Biezeno şi Hencky, Novojilov, Shen, Volmir ş.a. au evidenţiat concluzia principală conform căreia fiecare problemă de stabilitate este o *problemă neliniară*.

Criteriile de stabilitate: *dinamic* — formulat de către Lagrange; *energetic* — fundamentat pe teorema Lagrange-Dirichlet-Liapunov şi generalizat de către Koiter, Weingarten, Shield, Green, Alfutov, Arantes, Fritz etc. şi *al imperfecţiunilor iniţiale* — elaborat de către Volmir, se expun în lucrările [1, 2, 6, 7, 11]. În problemele de stabilitate elastostatică, care privesc sistemele *conservative* ***, rezultatele corespunzătoare criteriilor menţionate sînt concordante, verificarea corectitudinii rezolvării obţinute în baza unui anumit criteriu putîndu-se, deci, efectua cu ajutorul unuia sau altuia dintre celelalte criterii. Acest avantaj preţios nu se regăseşte în problemele de stabilitate specifice sistemelor *neconservative*, pentru care, în general, Leipholz ş.a. recomandă utilizarea criteriilor dinamic sau energodinamic, deoarece criteriile static sau energostatic pot duce, într-o serie de cazuri, la rezultate eronate.

Determinarea sarcinii critice $P_{i\,cr}$, ca valoare P_i care corespunde punctelor de bifurcare a formelor constructiv-geometrice de echilibru, se reduce la rezolvarea *problemei liniare*. De altfel, la această problemă s-au făcut referirile privind criteriile de stabilitate *clasice* (static, dinamic şi energetic).

Studierea comportării *postcritice* a structurilor şi sistemelor de tip înveliş (aparate tehnologice şi termomecanice, recipiente, rezervoare, tubulaturi, conducte etc.) impune, însă, formularea şi utilizarea *problemei neliniare*, a cărei particularitate este că unuia şi aceluiaşi sistem de sarcini → solicitări (cu efecte de compresiune) îi pot corespunde mai multe stări distorsionate net diferite, dintre care unele sînt stabile, iar altele sînt instabile. În general, stările care sînt stabile în condiţiile *micilor* perturbaţii nu mai sînt stabile în condiţiile cînd perturbaţiile respective devin *suficient de puternice* şi depăşesc limita lor corespunzătoare barierei energetice. Ca urmare, stările în discuţie se numesc *stabile în mic*, în prima alternativă, şi *instabile în mare*, în cea de-a doua alternativă. Dimpotrivă, stările care rămîn stabile chiar atunci cînd perturbaţiile sînt puternice, depăşind limita datorită barierei energetice, se denumesc *stabile în mare*.

Aşadar, o anumită stare a unui sistem tehnic nominalizat (aparat tehnologic sau termomecanic, recipient, rezervor, tubulatură, conductă etc.), care este stabilă în mic, poate să nu fie stabilă în mare pentru anumite circumstanţe. În schimb, acea stare a sistemului tehnic dat, care este stabilă în mare, este de asemenea stabilă în mic pentru oricare condiţii şi, deci, se poate spune că este *cu adevărat stabilă*, singura stabilă, absolut stabilă, total stabilă, complet stabilă, general stabilă etc. Stabilităţii sau instabilităţii *în mic* îi corespunde problema *liniară*, iar stabilităţii sau instabilităţii *în mare* îi corespunde problema *neliniară*. Studierea caracterului stărilor, poziţiilor, formelor constructiv-geometrice de echilibru ale sistemelor cu comportament neliniar se bizuie, şi de această dată, pe criteriile de stabilitate, citate anterior. Aşa cum se va releva în continuare, conceptele de stabilitate în mic şi de stabilitate în mare, ale căror modele fizice se regăsesc în lucrările fundamentale [1, 2, 6, 7], au o semnificaţie practică determinantă în teoria şi ingineria stabilităţii sistemelor şi structurilor de tip *recipient*, respectiv în teoria şi ingineria *securităţii tehnice* privind aceleaşi sisteme şi structuri.

Se reiau conceptele Karman-Tsien [8] de sarcină critică *superioară* şi de sarcină critică *inferioară*, avînd semnificaţiile (fig. 1):

— *sarcina critică superioară* (P_{sup}, $P_{i\,sup}$) → reprezintă sarcina maximă ($P \to P_{max}$, $P_i \to P_{i\,max}$) pînă la care starea, poziţia, configuraţia, forma constructiv-geometrică etc. de echilibru este *stabilă în mic*, adică este stabilă numai în raport cu stările, poziţiile, configuraţiile, formele constructiv-geometrice etc. de echilibru învecinate; în diagrama de stare (fig. 1), sarcina critică *superioară* se identifică prin *ordonata punctului de bifurcare A*;

— *sarcina critică inferioară* (P_{inf}, $P_{i\,inf}$) → reprezintă sarcina maximă ($P \to P_{max}$, $P_i \to P_{i\,max}$) pînă la care starea, poziţia, configuraţia, forma constructiv-geometrică etc. de echilibru este *stabilă în mare*, adică este singura stare, poziţie, configuraţie, formă constructiv-geometrică etc. de echilibru cu adevărat stabilă; în diagrama de stare (fig. 1), sarcina critică *inferioară* se identifică prin *ordonata punctului de minimum* $D \to F$.

Aşadar, în alternativa *instabilităţii în mic*, $P_{i\,cr} = P_{i\,sup}$ (respectiv, cînd $i = 1 : P_{1\,cr} = P_{1\,sup} \to P_{cr} = P_{sup}$), iar în alternativa *instabilităţii în mare*, $P_{i\,cr} = P_{i\,inf}$ (respectiv, cînd $i = 1 : P_{1\,cr} = P_{1\,inf} \to P_{cr} = P_{inf}$), pentru cazul general *practic* de

---

* Care reprezintă o forţă, un sistem de forţe sau un efect ce se poate reduce la un sistem de forţe, a căror acţiune trebuie luată în consideraţie la calculul de rezistenţă, stabilitate, durabilitate etc. al unui element, sistem etc. Sarcinile verticale se numesc încărcări [1].

** Pentru unele sisteme mecanice sînt posibile şi excepţii, cum rezultă din lucrarea [5].

*** La care suma energiilor cinetică şi potenţială este constantă [10, p. 315].

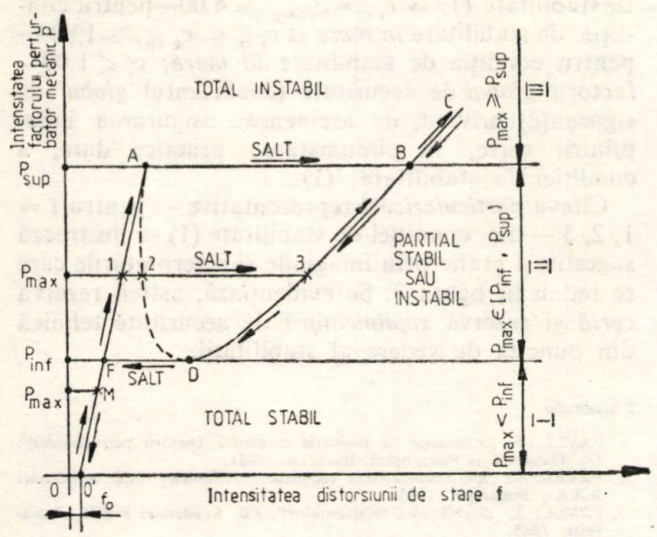
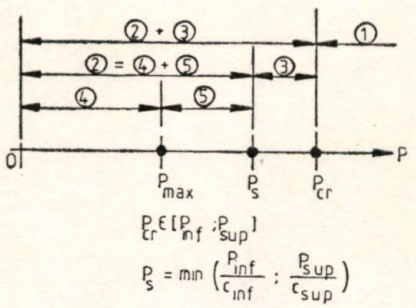
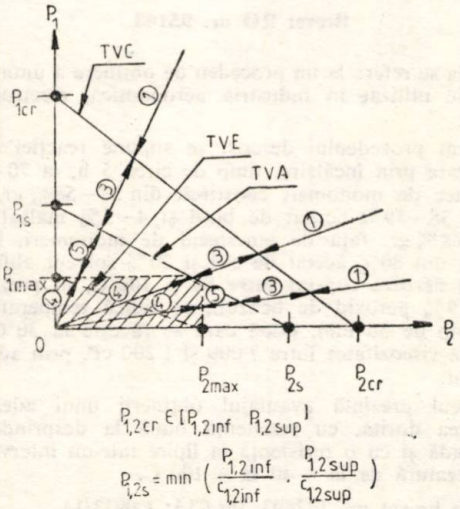


Fig. 1. Exemplificarea unei diagrame caracteristice de stabilitate elastomecanostatică, reprezentativă pentru structurile de tip recipient.

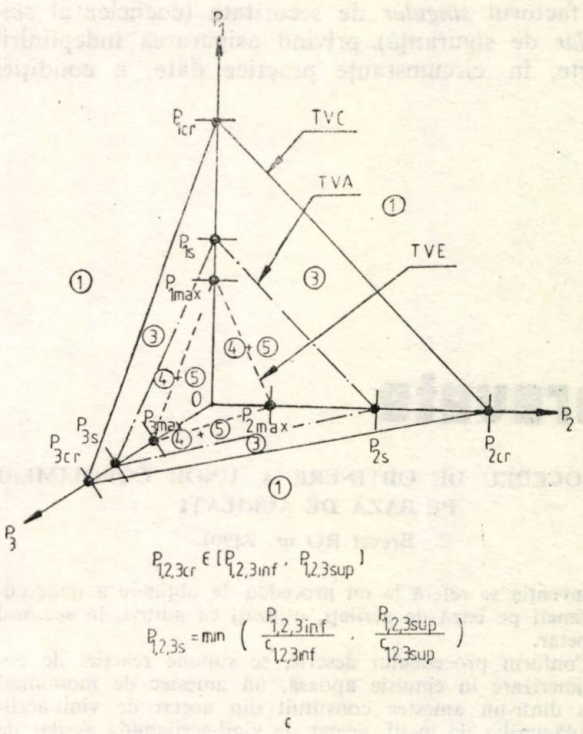
instabilitate rezultînd $P_{i\,cr} = \min\,(P_{i\,inf},\ P_{i\,sup})$ [respectiv, cînd $i = 1 : P_{1\,cr} = \min\,(P_{1\,inf},\ P_{1\,sup}) \rightarrow P_{cr} = \min\,(P_{inf},\ P_{sup})$] ş.a.m.d. Mărimile $P_i \rightarrow (P_{i\,sup},\ P_{i\,inf})$ sînt caracteristici intrinseci ale elementului, componentei, structurii sau sistemului tehnic în discuţie (aparat termomecanic sau tehnologic, recipient, rezervor, tubulatură, conductă etc.), în stadiul *elastic* valoarea lor depinzînd determinant de caracteristicile elastice (E — modulul de elasticitate longitudinal/modulul lui Young, în N/mm²; μ — coeficientul de contracţie tranversală/coeficientul lui Poisson) ale materialului tehnic pus în operă, de dimensiunile secţiunilor transversale (s — grosimea de perete, în mm; D_m — diametrul mediu, în mm; I — momentul de inerţie geometric, în mm⁴), de temperatura peretelui metalic propriu-zis (t, în °C), de rigiditate [EI — rigiditatea la încoviere, în N·mm²; $D = Es^3/12(1-\mu^2)$ — rigiditatea cilindrică, în N·mm], uneori de lungimea de calcul (L_c, în mm) ş.a. O sinteză privind evaluarea cantitativă operativă a caracteristicilor critice intrinseci ($P_{i\,cr}$), corespunzătoare stabilităţii în mic ($P_{i\,sup}$) sau în mare ($P_{i\,inf}$), ale diferitelor elemente sau componente care intră în alcătuirea aparatelor termomecanice sau tehnologice, recipientelor, rezervoarelor, tubulaturilor, conductelor etc., în ansamblul lor, se reuşeşte în tabelul 2 din [11], în care se indică — informativ şi/sau orientativ — şi valorile factorilor de securitate tehnică $c_{i\,cr} \rightarrow (c_{i\,sup},\ c_{i\,inf})$. Interpretările fenome-



a



b



c

Fig. 2. Imaginea grafică a condiţiei de stabilitate elastomecanică (1), particularizată pentru următoarele alternative: *a* — solicitarea cu efecte de compresiune printr-o acţiune mecanică singulară ($k = 1$) de intensitate cunoscută P_{max}; *b* — solicitarea cu efecte de compresiune prin două ($k = 2$) acţiuni mecanice concomitente şi distincte de intensităţi cunoscute $P_{1,2\,max}$; *c* — idem pentru $k = 3$; ① — domeniul de *instabilitate*; ② = ④ + ⑤ — domeniul valorilor *admisibile* din punctul de vedere al stabilităţii; ③ — domeniul *rezervei certe* de securitate tehnică din punctul de vedere al stabilităţii elastomecanostatice; ② + ③ — domeniul de *stabilitate*; ④ — domeniul valorilor *efective* ale intensităţii de solicitare cu efecte de compresiune; ⑤ — domeniul *rezervei suplimentare* de securitate tehnică din punctul de vedere al stabilităţii ($\Delta P_{is} = P_{is} - P_{i\,max} > 0$); *TVC*, *TVA*, *TVE* — tetraedrele sau triunghiurile valorilor critice, admisibile şi, respectiv, efective.

nologice, adaptările şi particularizările specifice, analiza influenţei imperfecţiunilor de stare şi de formă constructiv-geometrică, o seamă de detalii vizînd direct activitatea inginerească practică de proiectare-montare-testare-exploatare industrială, mentenanţă ş.a. se regăsesc ca atare în lucrările monografice [2, 3, 9, 12 etc.] şi în vasta bibliografie a acestor lucrări recente.

Prin urmare, pentru sistemele şi structurile de tip aparat termomecanic sau tehnologic, recipient, rezervor, tubulatură, conductă şi similare, care sînt solicitate — în *stadiul tehnic elastic* ($\sigma_{i\ max} < \sigma^t_{0,2}$) — prin *acţiuni mecanice concomitente şi distincte* ($P_1 \neq P_2 \neq \ldots \neq P_i \neq \ldots \neq P_k$) de intensitate $P_{1,2,\ldots,k\ max}$, care dau *efecte de compresiune, condiţia generală* corespunzătoare de stabilitate elastomecanică, în forma sa practică, este următoarea [4]:

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{P_{i\ max}}{P_{is}} = c_s^g \leqslant 1, \qquad (1)$$

în care: $P_{is} = P_{i\ cr} / c_{i\ cr} = \min\ (P_{i\ sup}/c_{i\ sup}, P_{i\ inf}/c_{i\ inf})$ reprezintă valoarea *admisibilă*, concordantă cu intensitatea factorului perturbator P_i, pentru care sistemul tehnic în discuţie este *în mod cert stabil* (atît în mic, cît şi în mare); $c_{i\ cr} > 1{,}00$ — factorul *singular* de securitate (coeficientul *singular* de siguranţă) privind asigurarea îndeplinirii certe, în circumstanţe practice date, a condiţiei de stabilitate (1) $\rightarrow c_{i\ cr} = c_{i\ sup} \geqslant 4{,}00$—pentru condiţia de stabilitate *în mare* şi $c_{i\ cr} = c_{i\ inf} \geqslant 1{,}50$ — pentru condiţia de stabilitate *în mare;* $c_i^g \leqslant 1{,}00$— factorul *global* de securitate (coeficientul *global* de siguranţă) privind, de asemenea, asigurarea îndeplinirii certe, în circumstanţe practice date, a condiţiei de stabilitate (1).

Cîteva *particularizări* reprezentative — pentru $i = 1, 2, 3$ — ale condiţiei de stabilitate (1) se ilustrează sugestiv şi grafic prin imaginile şi interpretările care se redau în figura 2. Se evidenţiază, astfel, rezerva *certă* şi rezerva *suplimentară* de securitate tehnică din punctul de vedere al stabilităţii.

Bibliografie

1. PAVEL, A. ,,Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie)". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
2. PAVEL, A. ,,Elastostabilitatea recipientelor cilindrice". Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1983.
3. PAVEL, A. ,,Stabilitatea recipientelor". Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1985.
4. PAVEL, A. St. Cerc. Mec. Apl., 46, nr. 4, 1987, p. 394.
5. IŞLINSKI, A. I. ş.a. Izv. AN SSSR, OTN, nr. 8, 1958, p. 53.
6. VOLMIR, A. S. ,,Ustoicivost deformiruemîh sistem". Nauka, Moscova, 1967.
7. PFLÜGER, A. ,,Stabilitätsprobleme der Elastostatik". Springer-Verlag, Berlin, 1964.
8. KARMAN T. şi TSIEN, H. S. J. Aeronaut. Sci., 7, nr. 2, 1939, p. 43.
9. PAVEL, A. ş.a. Siguranţa în funcţionare a utilajelor petrochimice. 1, 2, şi 3. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987 şi 1988.
10. STOENESCU, Al., SILAŞ, Gh. ,,Curs de mecanică teoretică". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1957.
11. PAVEL, A. ,,Avarierea prin colaps a aparatelor tehnologice chimice şi petrochimice (I)". Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1988, (lucrare nepublicată).
12. JINESCU, V. V. Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 1, 1982, p. 70.

Intrat în redacţie: 22.II.1989

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR COPOLIMERI PE BAZĂ DE ACRILAŢI

Brevet RO nr. 94901

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor copolimeri pe bază de acrilaţi, utilizaţi ca aditivi, în sectorul papetar.

Conform procedeului descris, se supune reacţiei de copolimerizare în emulsie apoasă, un amestec de monomeri ales dintr-un amestec constituit din acetat de vinil-acrilamidă-acrilat de metil, acetat de vinil-acrilamidă acrilat de etil, acetat de vinil-acrilamidă-acrilat de 2-etilhexil, în rapoarte de 60—80/14-5/26—15, sau un amestec de monomeri constituit din acetat de vinil-acrilamidă-acrilat de etil-metacrilat de metil, în rapoarte de 60—80/14—5/16—10/10—5, în prezenţă de 0,4—1% faţă de amestecul de monomeri iniţiator radicalic cunoscut şi un sistem de emulgatori anionic/neionic 1/1, 2—5% faţă de amestecul de monomeri.

Invenţia prezintă avantajul obţinerii unor copolimeri cu proprietăţi adezive, care prezintă stabilitate mărită în timp.

Cerere de brevet nr. 122071 Solicitant: Institutul de Chimie
Data înregistrării: 01.02.86 Macromoleculară „Petru Poni",
Data publicării: 30.07.88 Iaşi
Int.Cl.[4]: C08F218/08 Titular: Întreprinderea Chimică,
C08F220/12 Fălticeni, Judeţul Suceava

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNUI ADEZIV PE BAZĂ DE COPOLIMER VINILACRILIC ÎN SOLUŢIE

Brevet RO nr. 95148

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui adeziv vinilacrilic utilizat în industria aeronautică, electrotehnică şi textilă.

Conform procedeului descris, se supune reacţiei de copolimerizare prin încălzire, timp de circa 5 h, la 70—71°C, un amestec de monomeri constituit din 57—58% gr. acetat de vinil, 38—39% acrilat de butil şi 4—5% maleat de *n*-butil în 68% gr. faţă de amestecul de monomeri, solvent constituit din 80% acetat de etil şi 20% solvent alifatic cu punct de fierbere cuprins între 80 şi 100°C, în prezenţa a 0,13—0,19% peroxid de benzoil, se ridică temperatura la 75°C, timp de 30 min, după care se răceşte la 30°C şi se corectează viscozitatea între 7 000 şi 1 200 cP, prin adăugare de solvent.

Procedeul prezintă avantajul obţinerii unui adeziv cu viscozitatea dorită, cu rezistenţă bună la desprindere cu priză rapidă şi cu o rezistenţă la lipire într-un interval larg de temperatură de la —40 la +100°C.

Cerere de brevet nr. 122893 Int.Cl.[4]: C09J3/14
Data înregistrării: 05.04.86 Titular: Întreprinderea Chimică
Data publicării: 15.08.88 Rîşnov, Judeţul Braşov

GHEORGHE IJAC
GHEORGHE CEPOIU
MIRCEA BEŞA
DORIN MARCEL POTLOG
VASILE RUGINĂ
VASILE MUNCACIU

Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii în funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. II

C.Z.: 621.31:66.023.23

Lucrarea prezintă, într-un mod unitar, o sinteză a problemelor stabilităţii în funcţionare a unor procese tehnologice din industria îngrăşămintelor chimice, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare, determinate de sensibilităţile sistemelor de acţionare electrică de proces componente. În această parte a lucrării, se expun, în rezumat, cercetările experimentale efectuate pe sistemele de acţionări menţionate şi exemple de rezultate din simulările pe calculator ale probelor experimentale executate. Rezultă, indirect, golurile de tensiune, de tip microîntreruperi, suportabile de sistemele de acţionări şi de procesele tehnologice ce le utilizează.

The paper presents as a whole, a synthesis of the problems regarding the operating stability of some processes in the fertilizers industry, at short disturbances of the supply voltage determined by the responsiveness of the component systems of the process electric drive. This section of the paper is a brief presentation of the experimental research performed in the drive systems already mentioned and examples of the results in computer simulated samples experimentally performed are given. It indirectly results in voltage gaps, as micro-breakdowns, suffered by the drive systems and by the processes using them.

В работе представлен обзор проблем устойчивости функционирования ряда технологических процессов промышленности минеральных удобрений при кратковременных нарушениях питающего напряжения, вызванных чувствительностью составляющих частей систем электрического задействования процесса. В этой части работы резюмируются экспериментальные исследования, проведённые по упомянутым системам задействования и даются примеры результатов, полученных при симулировании с помощью ЭВМ выполненных экспериментальных проб. Косвенно вытекают перебои напряжения типа микроперерывов, выносимые системами задействования и использующими их технологическими процессами.

II. Determinarea rezervelor de stabilitate în funcţionare a sistemelor de acţionare electrică de proces, din procesele tehnologice cu regim continuu de funcţionare, la goluri, variaţii şi microîntreruperi de tensiune de alimentare

Unele dintre perturbaţiile în funcţionarea SAE sînt de lungă durată — gripări de lagăre, întreruperi de tensiune de alimentare etc.—şi, în general, ele se pot evita, în principal, prin respectarea unui program planificat sau planificat—diagnosticat de reparaţii şi revizii periodice şi altele sînt de scurtă şi uneori foarte scurtă durată, au un caracter aleatoriu şi nu pot fi evitate [7].

Pe plan mondial şi, ulterior, şi în ţara noastră, delimitarea perturbaţiilor electrice de durată de cele de scurtă durată, în alimentare, s-a stabilit la 2 sau 3 s., în funcţie de stadiul tehnicii electrotehnice-electroenergetice şi de dezvoltare a sistemelor energetice din fiecare ţară. În ţara noastră, delimitarea s-a stabilit la 3 s. Din lucrările [8] reies următoarele:

a — microîntreruperile şi scăderile de tensiune cu o durată de pînă la 3 s intră în categoria golurilor de tensiune;

b – perturbaţiile valorii şi frecvenţei tensiunii cu durate mai mari de 3 s se încadrează în categoria variaţiilor de tensiune şi frecvenţă, ele constituind perturbaţii de durată în alimentarea cu energie electrică a proceselor;

* Prima parte a articolului a apărut în Rev. de Chimie (Bucureşti), **40**, nr. 12, 1989, p. 1008

Ing. GHEORGHE IJAC, ing. GHEORGHE CEPOIU, ing. MIRCEA BEŞA şi ing. VASILE MUNCACIU, Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „Azomureş", Tîrgu-Mureş.
Dr. ing. DORIN MARCEL POTLOG şi ing. VASILE RUGINĂ, ICEMENERG — Bucureşti.

c - microîntreruperile tensiunii de alimentare de peste 3 s, chiar dacă sînt de ordinul de durată al secundelor, se consideră întreruperi în alimentarea cu energie electrică a proceselor.

După cum a demonstrat practica exploatării instalaţiilor din industria îngrăşămintelor chimice, perturbaţiile de scurtă durată în funcţionarea PTRCF aferente acestei industrii sînt în speţă perturbaţiile de scurtă durată în alimentarea cu energie electrică a proceselor şi a SAE componente menţionate.

1. Urmările tehnico-economice asupra PTRCF din industria îngrăşămintelor chimice cauzate de perturbaţiile scurte ale tensiunii de alimentare

Perturbaţiile de scurtă durată în alimentarea SAE din PTRCF provoacă întreruperi ale proceselor, soldate cu nerealizări de producţie şi pierderi de materii prime, energie şi combustibili, cu efecte negative foarte mari asupra activităţii economice a întreprinderii.

În tabelul 3 [6] se prezintă situaţia statistică sintetică a nerealizărilor fizice de producţie, în tone produse, şi valorice, în mii lei, înregistrate de fluxurile tehnologice $j = 1$, respectiv $j = 2$, din figura 1 [9], ca urmare a golurilor de tensiune de alimentare din SEN care au avut loc timp de 4 ani înaintea efectuării cercetărilor şi aplicării rezultatelor al căror obiect îl constituie această lucrare.

Nu s-a ţinut o evidenţă a pierderilor de energie şi de combustibili, sau de alţi purtători energetici, cauzate de pierderea stabilităţii în funcţionare a acestor fluxuri, la golurile de tensiune menţionate.

Avîndu-se în vedere faptul că, pe toată perioada de repornire a instalaţiilor, după întreruperile de scurtă durată şi pînă la intrarea în parametri a proceselor, acestea consumă energie electrică cel puţin, la aceeaşi putere ca în cazul funcţionării normale şi uneori chiar mai mult, fără să rezulte produse finite, şi ţinînd cont de consumurile specifice pe unitatea de produs, se poate estima şi nivelul acestor pierderi.

Tabelul 3

Anul	Nr. goluri	Nerealizări de producţie			
		amoniac, t	acid azotic, t	azotat de amoniu, t	total, mii lei
I	18	1 326	2 086	2 280	3 401
II	7	486	—	357	1 096
III	10	527	—	432	1 252
IV	5	350	—	764	839
Total pe 4 ani	40	2 689	2 086	3 833	6 588
Media anuală	10	672	521	958	1 647

2. Cercetări experimentale efectuate pentru determinarea rezervelor de stabilitate a SAE din PTRCF la goluri de tensiune

Avîndu-se în vedere urmările negative prezentate în tabelul 3 [9] s-au efectuat cercetări experimentale [10—12] în vederea determinării parametrilor şi caracteristicilor SAE, ale motoarelor de acţionare (MA) şi ale maşinilor de lucru (ML) şi apoi cercetări teoretice [7; 13], prin simularea pe calculator a comportării SAE la golurile de tensiune cele mai frecvente din SEN , de pînă la 2s [7; 10; 11; 14].

Probele experimentale au diferit cu tipul de SAE — cu MAS sau cu MS.

Parametrii aferenţi regimului static, staţionar, ai SAE cu MS, au fost determinaţi din caracteristicile de mers în gol şi de mers în scurtcircuit de durată, al fiecărui SAE, determinate, la rîndul lor, din probele aferente [10, 12], efectuate la reviziile generale ale instalaţiilor.

Parametrii aferenţi regimurilor tranzitorii şi supratranzitorii ai SAE cu MS au fost determinaţi şi din probe de scurt-circuit instantaneu [10, 12] .

Pentru determinarea caracteristicilor mecanice statice ale ML şi ale momentelor de inerţie ale SAE a fost efectuată, pentru fiecare SAE, cîte o probă de oprire în sarcină, ridicîndu-se curbele de oprire reale $n = f(t)$, respectiv $\Omega = f(t)$, la sarcinile de probă care s-au putut realiza [10, 12, 15].

Din simularea pe calculator a opririlor pentru fiecare SAE au fost determinate atît caracteristicile mecanice statice ale ML:

$$M_r = M_c + (1 - s)^2 M_v$$

unde M_c şi M_v sînt constante,
cît şi momentele de inerţie ale SAE [13, 16].

Cu parametrii de regim static ai MA s-au ridicat caracteresticile mecanice statice ale acestora [13,16].

În figurile 9—12 se prezintă caracteristicile mecanice, statice ale unei părţi din SAE cu MAS, iar în figurile 13—18, caracteristicile mecanice statice ale tuturor SAE cu MS, utilizate de procesul prezentat anterior [9].

Parametrii caracteristici remarcabili ai primelor sînt alunecările lor nominale (s_N) şi alunecările critice (s_{cr}) peste care SAE cu MAS prezintă instabilitate statică.

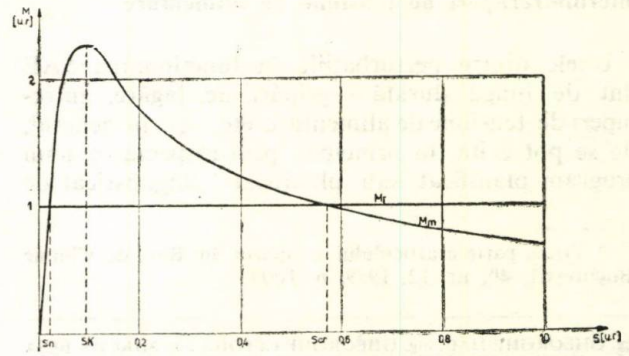


Fig. 9. Caracteristicile mecanice statice ale CO 300 MAS din figura 4.

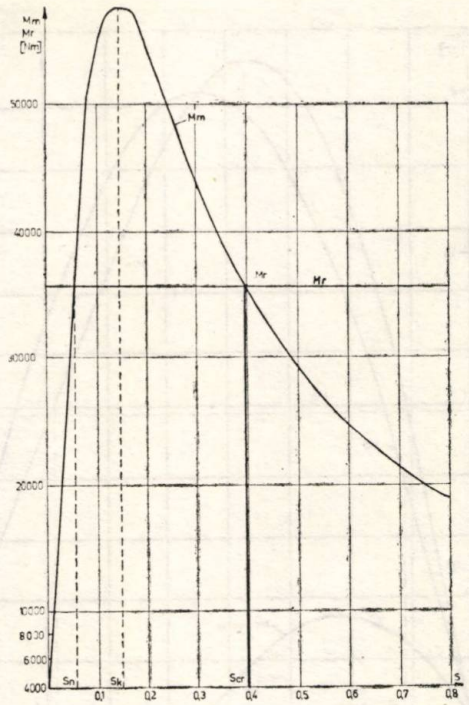


Fig. 10. Caracteristicile mecanice statice ale CGM 440 MAS din figura 5.

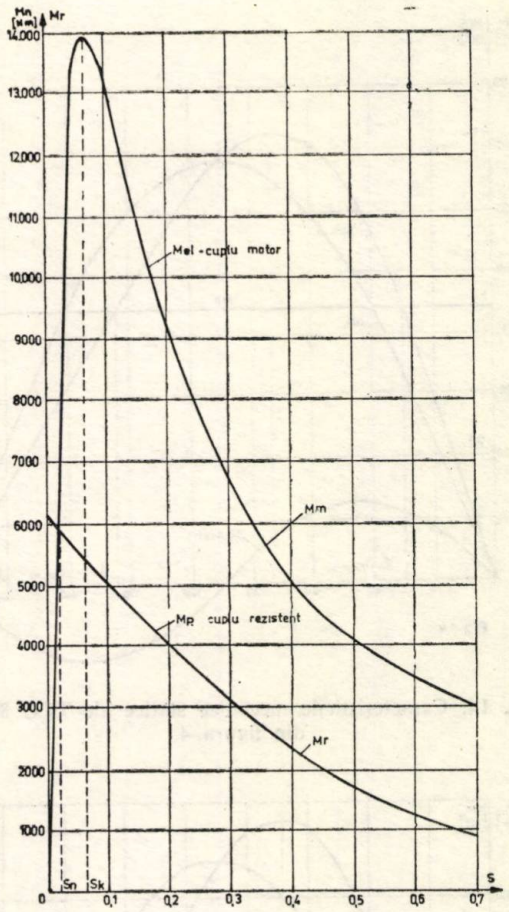


Fig. 12. Caracteristicile mecanice statice ale PARR 630 MAS de la GARR din figura 2.

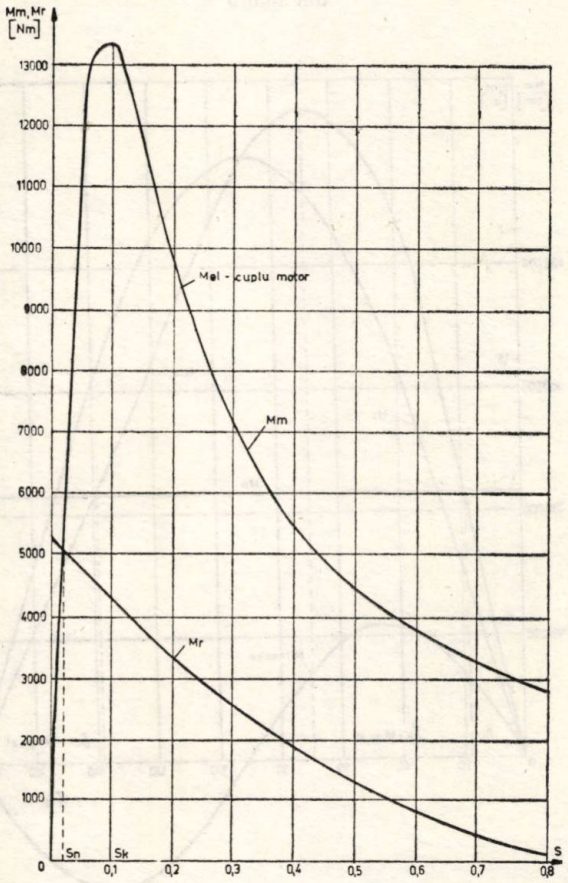


Fig. 11. Caracteristicile mecanice statice ale PACR 320 MAS de la GARR din figura 2.

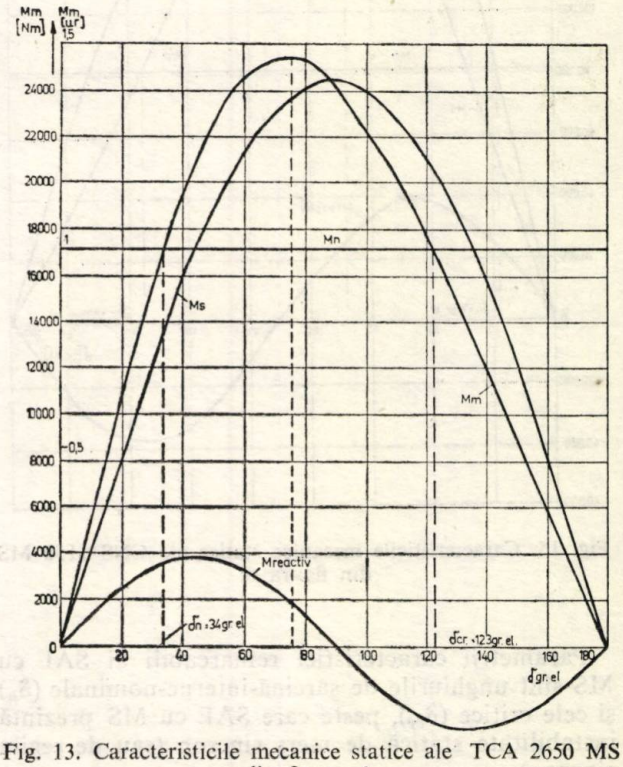


Fig. 13. Caracteristicile mecanice statice ale TCA 2650 MS din figura 4.

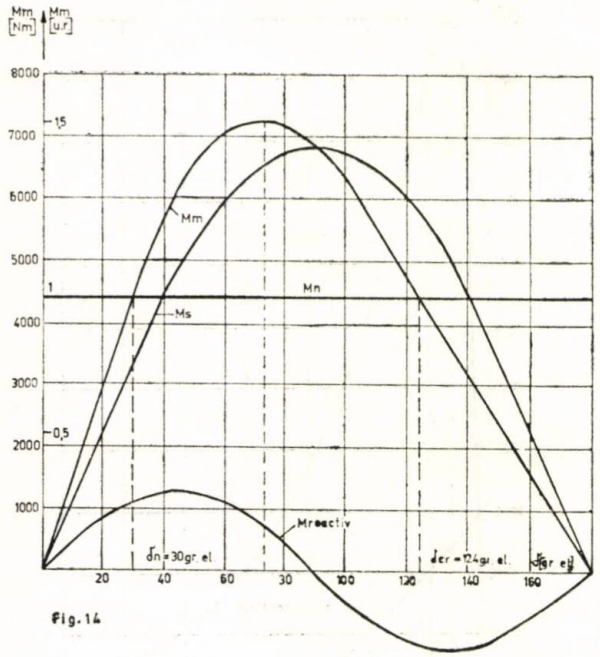


Fig. 14. Caracteristicile mecanice statice ale TCO 800 MS din figura 4.

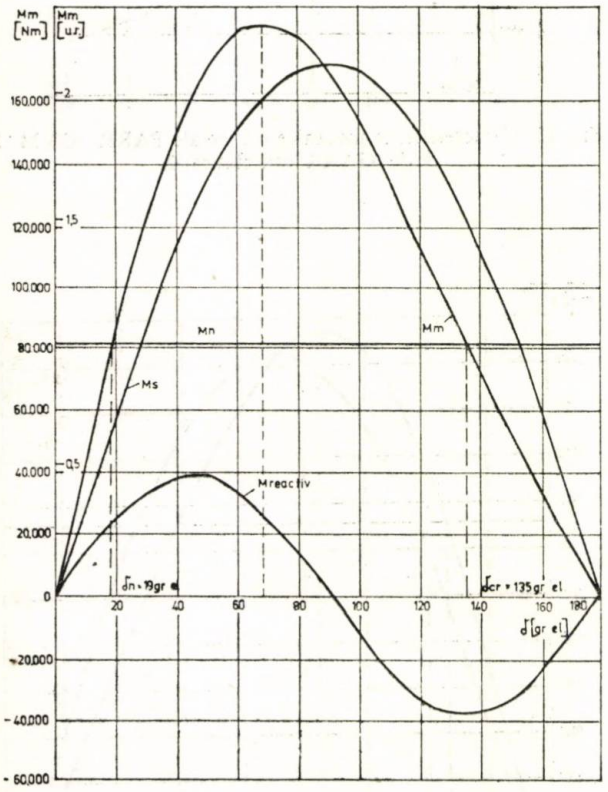


Fig. 15. Caracteristicile mecanice statice ale CNS 1150 MS din figura 6.

Parametrii caracteristici remarcabili ai SAE cu MS sînt unghiurile de sarcină-interne-nominale (δ_n) şi cele critice (δ_{cr}), peste care SAE cu MS prezintă instabilitate statică de mers sincron (sau de regim sincron).

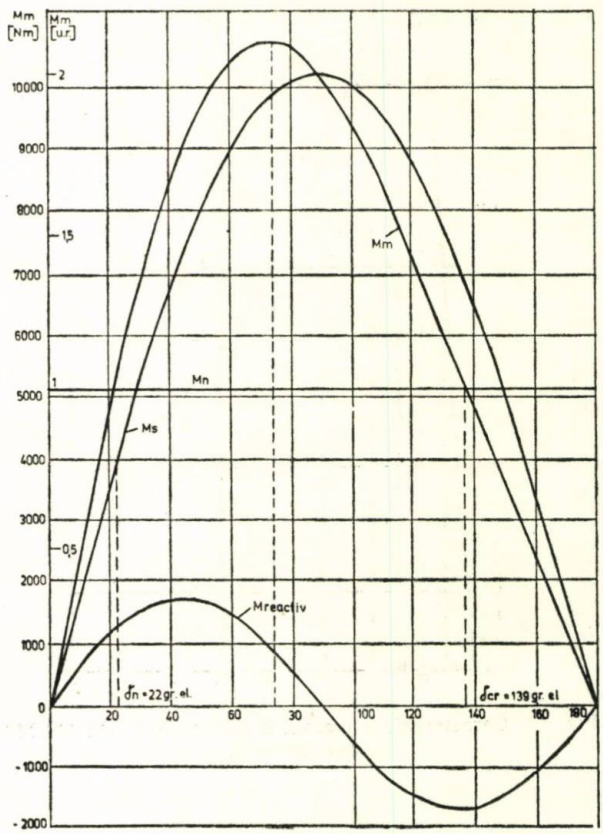


Fig. 16. Caracteristicile mecanice statice ale MTP 1100 MS din figura 6.

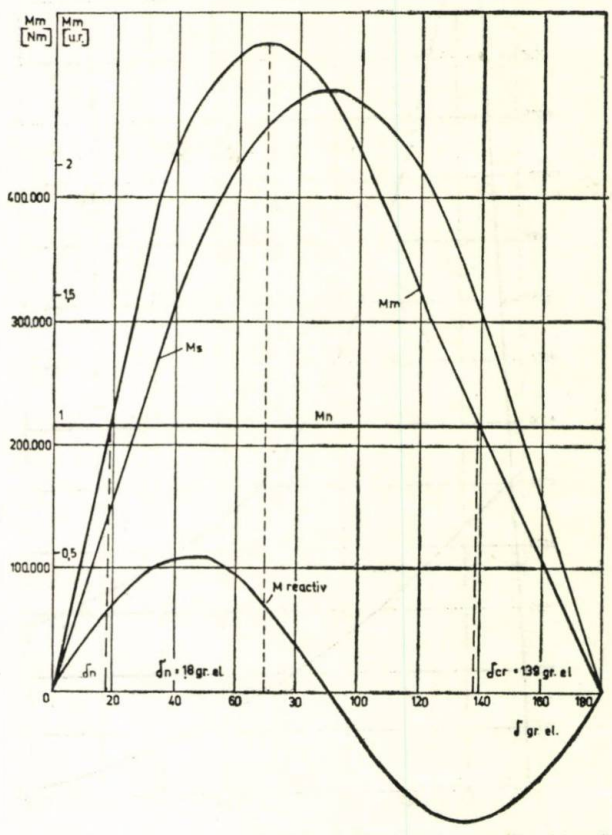


Fig. 17. Caracteristicile mecanice statice ale CGS 4100 MS din figura 7.

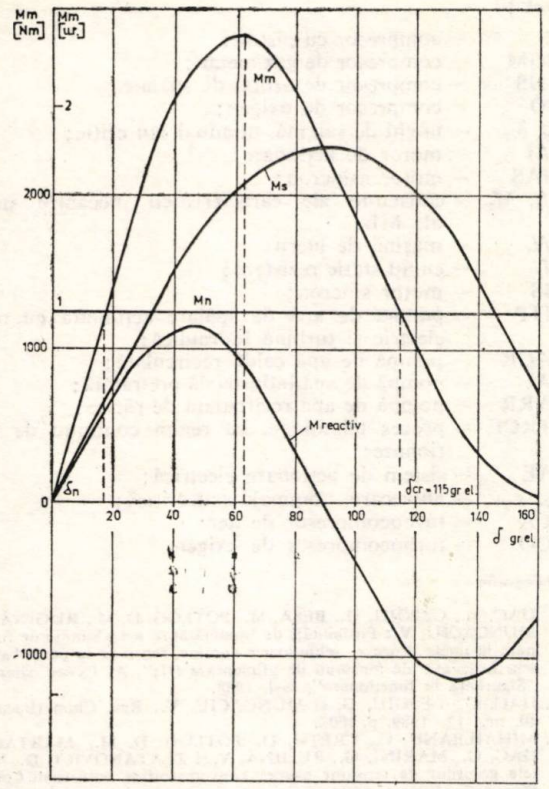


Fig. 18. Caracteristicile mecanice statice ale PAI 250 MS de la GA Ind. din figura 2.

Se remarcă, de asemenea, faptul că PARR 630 MAS şi PACR 320 MAS nu prezintă s_{cr}, deci nici instabilitate statică.

În general, SAE cu MAS a unor ML centrifugale nu prezintă instabilitate statică şi nici dinamică.

În figura 19 se prezintă, împreună, pentru o parte din SAE, curbele de oprire în sarcină normală $n = f(t)$, respectiv $\Omega = f(t)$ [12], iar pentru o altă parte, porţiuni din aceleaşi curbe ale SAE din procesul prezentat în I.1. [9, 12].

O primă observaţie este că, la microîntreruperi de tipul golurilor de tensiune, CO 300 MAS şi CNS 1150 MS se opresc complet. SAE cu ML centrifugale decelerează foarte încet, ca PARR 630 MAS şi TCO 800 MS (similar TCA 2650 MS neprezentată în figură). De remarcat este rolul determinant, în valoarea duratei de oprire, pe care îl are funcţionarea corectă a clapetelor de reţinere ale acestor ML. În timpul probelor cu PAI 250 MS clapeta nu a închis şi, ca urmare, SAE a decelerat) aproape liniar cu timpul, ca un compresor cu piston (*C*).

Se subînţelege că SAE cu MAS ce decelerează rapid depăşesc valoarea S_{cr}, în timpul microîntreruperilor şi, ca atare, cu siguranţă, îşi pierd stabilitatea de funcţionare la perturbaţii de acest tip şi cu durate mai mari decît duratele corespunzătoare de oprire.

În figura 20 se prezintă curbele de oprire $s = f(t)$, pentru o parte din SAE, din care rezultă clar timpul de depăşire a s_{cr}, pentru unele SAE cu MAS, la microîntreruperi, şi, deci, rezultă duratele maxime ale acestora, suportate de SAE (CGM 440 MAS, CO 300 MAS).

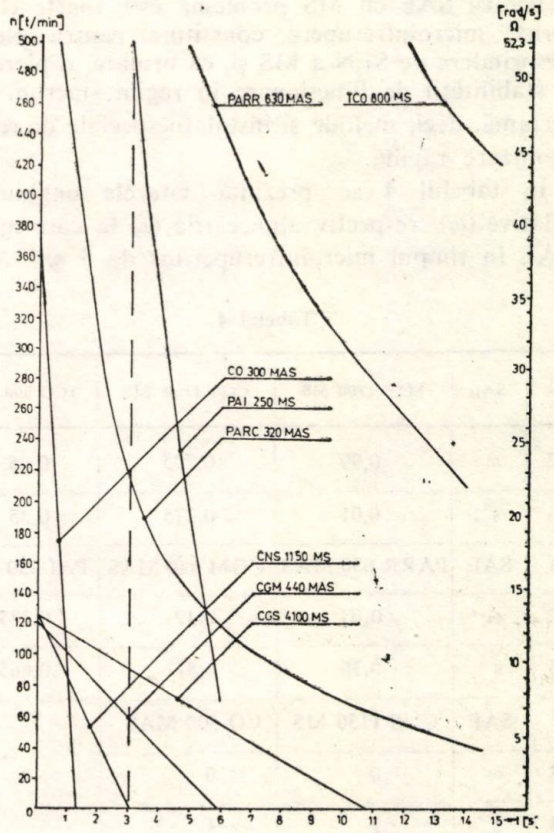


Fig. 19. Curbele de oprire în sarcină a unor SAE utilizate de PTRCF din I.2 1., figurile 9—18.

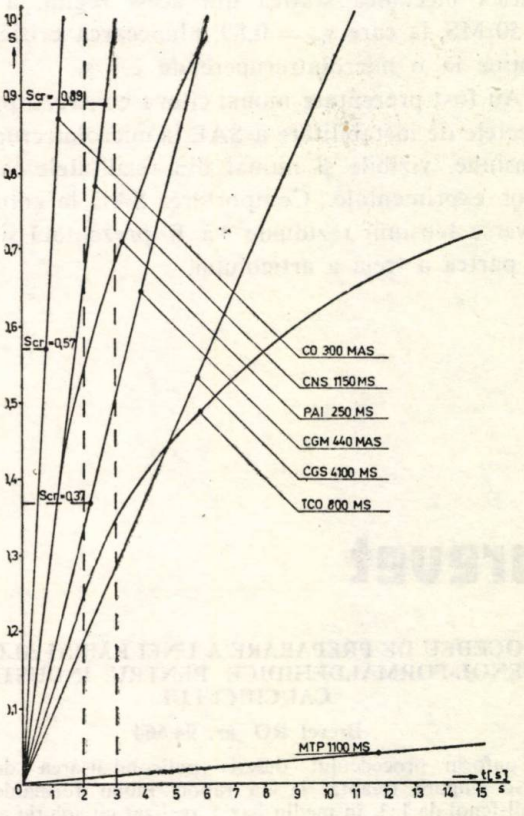


Fig. 20. Curbele $s = f(t)$ la oprirea în sarcină a unor SAE utilizate de PTRCF din I.2.1 şi figurie 9—18.

Pentru SAE cu MS problema este foarte clară. Orice microîntrerupere constituie pentru ele o desprindere de SEN a MS şi, ca urmare, o pierdere a stabilităţii de funcţionare în regim sincron. Ele reclamă, deci, metode şi instalaţii speciale de resincronizare rapidă.

În tabelul 4 se prezintă vitezele unghiulare relative (ω), respectiv alunecările (s) la care ajung SAE în timpul microîntreruperilor de 3 s.

Tabelul 4

1	SAE	MTP 1100 MS	CGS 4100 MS	TCO 800 MS
2	ω	0,99	0,725	0,65
3	s	0,01	0,275	0,35
1	SAE	PARR 630 MAS	CGM 440 MAS	PAI 250 MS
2	ω	0,64	0,49	0,335
3	s	0,36	0,51	0,665
1	SAE	CNS 1150 MS	CO 300 MAS	
2	ω	0	0	
3	s	1	1	

Este demn de remarcat faptul că, chiar şi în ipoteza funcţionării în regim asincron, pe caracteristica mecanică statică din acest regim, a CNS 1150 MS, la care $s_{cr} = 0,89$, alunecarea critică s-ar obţine la o microîntrerupere de 2,7 s.

Au fost prezentate numai cîteva concluzii privind efectele de instabilitate a SAE la microîntreruperide tensiune, vizibile şi numai din rezultatele cercetărilor exprimentale. Comportarea SAE la goluri cu diverse tensiuni reziduale va fi prezentată sintetic în partea a treia a articolului.

Notaţii

C — compresor cu piston;
CGM — compresor de gaz metan;
CNS — compresor de azotat de spălare;
CO — compresor de oxigen;
δ_n, δ_{cr} — unghi de sarcină, nominal sau critic;
MA — motor de acţionare;
MAS — motor asincron;
M_c, M_v — constante ale caracteristicii mecanice statice, ale ML;
ML — maşină de lucru;
M_r — cuplu static rezistent;
MS — motor sincron;
MTP — pompă de apă de spălare acţionată cu motor electric şi turbină hidraulică;
PACR — pompă de apă caldă recirculată;
PAI — pompă de apă industrială pretratată;
PARR — pompă de apă recirculată de răcire;
PTRCF — proces tehnologic cu regim continuu de funcţionare;
SAE — sistem de acţionare electrică;
s_N, s_{cr} — alunecare, nominală sau critică;
TCA — turbocompresor de aer;
TCO — turbocompresor de oxigen.

Bibliografie

8. IJAC, G., CEPOIU, G., BEŞA, M., POTLOG, D. M., RUGINĂ V. şi MUNCACIU, V.: Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare la unele procese tehnologice contine, sensibile la perturbaţii de scurtă durată ale tensiunii de alimentare (II)", Al IX-lea simpozion „Siguranţa în funcţionare", Iaşi, 1988.
9. IJAC, G., CEPOIU, G. şi MUNCACIU, V.: Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr. 12, 1989, p. 1008.
10. MIHĂILEANU, C., CREŢU, D., POTLOG, D. M., MARTAC, D. IJAC, G., MARINI, G., RUGINĂ, V, şi ZLATANOVICI, D., "Efectele golurilor de tensiune asupra consumatorilor industriali. Comportarea acţionărilor cu motoare sincrone şi asincrone la goluri de tensiune", lucrare nepublicată, ICENERG, Bucureşti, 1969.
11. MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M., RUGINĂ, V., GURMAN, H., CEPOIU, G., IJAC, G., BEŞA, M. şi VULCU, I.: „Efectele golurilor de tensiune asupra instalaţiilor şi utilajelor electrice ale unui combinat", lucrare nepublicată, ICENERG, Bucureşti, 1970.
12. IJAC, G.: „Studii proprii privind îmbunătăţirea stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionare cu motoare de curent alternativ", referat 3, Institutul Politehnic Iaşi, 1980.
13. MIHĂILEANU, C.,: „Efecte de instabilitate dinamică a golurilor de tensiune din nodurile cu sarcină rezistivă, sincronă şi asincronă, ale sistemelor electroenergetice". Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Bucureşti, 1972.
14. MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M., RUGINĂ, V., CANCIU, L., CEPOIU, G., IJAC, G. şi VULCU, I. „Reducerea efectelor golurilor de tensiune asupra acţionărilor electrice", lucrare nepublicată, ICENERG, Bucureşti, 1972.
15. POTLOG, D. M., RUGINĂ, V., CEPOIU, G. şi IJAC, G. „Cercetări privind determinarea influenţei golurilor de tensiune asupra funcţionării motoarelor electrice asincrone şi sincrone de mare putere utilizate în industrie. Criterii pentru stabilirea de măsuri în vederea reducerii efectelor golurilor de tensiune", A VII-a CIEI, Kiev, 1972.
16. POTLOG, D. M. „Cercetări privind comportarea acţionărilor electrice cu motoare asincrone la goluri de tensiune". Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Timişoara, 1973.

Intrat în redacţie: 22.III.1989

brevet

PROCEDEU DE PREPARARE A UNEI RĂŞINI ALCHIL-FENOL-FORMALDEHIDICE PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI

Brevet RO nr. 94 664

Conform procedeului descris policondensarea decurge într-o singură treaptă, la un raport molar formaldehidă: nonil-fenol de 1:3, în mediu bazic, realizat cu soluţie apoasă amoniacală 25%, în proporţie de 1–2% faţă de nonilfenol, la temperaturi de 60–100°C, timp de 4 h.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— procedeul decurge într-o singură treaptă, realizîndu-se o scurtare a timpului de reacţie;

— instalaţia necesară este simplă, confecţionabilă din materiale accesibile.

Cerere de brevet nr. 122318 Int.Cl.[4]: C08G8/10
Data înregistrării: 21.02.86 Titular: Combinatul Chimic,
Data publicării: 30.06.88 Victoria, judeţul Braşov

RADU VLĂDUȚESCU

Aspecte ale exploatării unei instalații de demineralizare a apei echipată cu rășini schimbătoare de ioni de tip Vionit

C.Z. 663.632

O instalație de deminaralizare a apei, alimentată cu apă brută, avînd compoziția reală mult diferită de cea rezultată prin analiza de calcul pentru dimensionarea treptelor de schimb ionic, se adaptează noilor condiții de funcționare, calitative și cantitative, prin reanalizarea modului în care se face pretratarea și prin utilizarea intensivă a rezervei active din liniile de demineralizare.

A water demineralization plant fed with raw water with the actual composition far from the calculation analysis for the dimensioning of the ion exchange stages, is adapted to the new qualitative and quantitative functioning conditions by reanalysing the pretreatment method and by making intensive use of the active reserve in the demineralization plants.

Установка для деминерализации воды, в которую поступает вода чей реальный состав намного отличается от анализа, принятого для расчёта ступеней ионного обмена, приспосабливается к новым количественным и качественным условиям функционирования при помощи пересмотра способа предварительной обработки и путем интенсивного использования активных резервов линий деминерализации.

Instalația de demineralizare a apei, proiectată pentru asigurarea apei de adaos la cazane recuperatoare folosite în industria metalurgică neferoasă, urma să livreze un debit de apă de 25m³/h, cu conductivitatea electrică sub 50 μS/cm și cu un conținut de silice sub 1,5 p.p.m., fiind alimentată cu apă brută de suprafață cu următoarea compoziție luată în calculul de dimensionare:

Ca^{2+} : 3,6 mval/l	HCO_3^- : 2,6 mval/l
Mg^{2+} : 0,8 mval/l	SO_4^{2-} : 2,2 mval/l
Na^+ : 0,7 mval/l	Cl^- : 0,3 mval/l

Salinitatea totală, ST: 5,1 mval/l
Suspensii: max. 30 mg/l
Substanțe organice: max. 12 mg $KMnO_4$/l
SiO_2: max. 18 mg/l

Schema tehnologică adoptată este următoarea: filtru de limpezire cu nisip cuarțos *(FL)*, cationit puternic acid [*C*], anionit slab bazic *(a)*, anionit puternic bazic [*A*]. Nu s-a prevăzut o treaptă de eliminare pe cale fizică a CO_2 (degazare) din cauza atmosferei bogate în SO_2 din zona instalației de demineralizare, care ar fi introdus în apa degazată o cantitate importantă de ioni SO_3^{2-}.

Ing. RADU VLĂDUȚESCU, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale – București.

Prin alegerea și dimensionarea treptelor de schimb ionic, schema menționată echilibra perfect funcționarea anionitului slab bazic (Vionit AS 14), corelată cu cea a anionitului puternic bazic (Vionit AT 14), ceea ce înseamnă că epuizarea celor două trepte urma să apară aproximativ concomitent, după 24 h de lucru în ciclu activ (epuizare). În ceea ce privește cationitul (Vionit CS 3), acesta urma să se epuizeze tot după 24 h, astfel că regenerările s-ar fi executat simultan (cationit și anioniți), respectiv înseriat pentru cei doi schimbători anionici.

În această variantă de dimensionare, caracteristicile de lucru ale celor trei trepte de schimb ionic sînt date în tabelul 1.

La punerea în funcțiune a instalației, alimentarea nu s-a mai făcut cu apă brută din sursa inițială (care era relativ limpede și avea un conținut redus de substanțe organice), ci cu apă dintr-o altă sursă, avînd o turbiditate ridicată și multe substanțe organice. Această apă este în prealabil limpezită prin coagulare cu $Al_2(SO)_4)_3$, după care este trimisă în rețeaua de apă potabilă, în circuitele de răcire, în instalația de demineralizare.

După această pretratare, apa brută are următoarea compoziție reală medie (consemnată pe parcursul unui an de funcționare):

Tabelul 1

Treapta	Sarcină ionică, val/m³	Diametru coloană, mm	Volum rășină, m³	Durată ciclu activ, h	Cantitate de ioni reținută pe ciclu, val	Consum de apă de spălare, m³/m³	Consum reactiv pe ciclu	
							HCl, kg 100%	NaOH, kg 100%
[C]	5,1	18 00	3,75	24	3 060	8,0	341	—
(*a*)	2,5	14 00	2,25	24	1 500	12,0	—	299*
[A]	2,9	20 00	4,15	24	1 740	10,0	—	374

* S-a considerat o capacitate volumică utilă de schimb pentru anionitul puternic bazic de 450 val/m³ [1]

Ca^{2+} : 2,0 mval/l — HCO_3^- : 2,0 mval/l
Mg^{2+} : 0,6 mval/l — SO_4^{2-} : 0,7 mval/l
Na^+ : 0,4 mval/l — Cl^- : 0,3 mval/l

Salinitatea totală, *ST*: 3,0 mval/l
Suspensii: 50—100 mg/l
Substanțe organice: 30—150 mg $KMnO_4$/l
SiO_2: max. 18 mg/l

În această situație, se evidențiază următoarele aspecte:

1. Prin alimentarea cu o sursă de apă cu un conținut mare de suspensii și substanțe organice, reduse într-o măsură insuficientă prin coagulare-floculare-limpezire în mediu slab acid, parametrii funcționali ai instalației de demineralizare (și mai ales, ai schimbătorilor de ioni) sînt grav afectați.

2. Prin utilizarea drept coagulant a sulfatului de aluminiu apare o poluare a rășinilor cu compuși ai acestui metal, dificil de eliminat și reducînd eficiența instalațiilor industriale cu schimbători de ioni [2]. Într-adevăr, datorită caracterului amfoter al aluminiului, acesta trece în soluție sub formă cationică Al^{3+} (la valori scăzute ale *p*H) sau anionică AlO_3^{3-} (la valori ridicate de *p*H). Ionul Al^{3+} este reținut de cationitul puternic acid, în timp ce aluminatul încarcă masa anionică slab bazică, ambele în detrimentul capacității utile pentru ionii naturali din apă.

3. Deși salinitatea totală a noii surse este redusă cu peste 40% față de cea inițială, avantajul este numai aparent: structura ionică mult modificată a creat dezechilibrarea etajelor și a treptelor de schimb ionic, conducînd la schimbări importante ale caracteristicilor de lucru ale schemei tehnologice date.

În plus, independent de aceste aspecte calitative, a apărut și o creștere cu 40% a cererii de apă la consumator, instalația trebuind să livreze, deci, 35 m³/h apă demineralizată.

Efecte ale alimentării cu apă brută avînd un conținut ridicat de substanțe organice și scăpări de aluminiu de la coagulare

Influentul cationitului puternic acid conține scăpări de Al^{3+} de la coagularea în mediu slab acid, care s-au reținut în straturile superioare ale rășinii.

La regenerare, ionul Al^{3+} se deplasează spre partea inferioară a stratului de cationit, nefiind eluat complet (cu cantitatea de acid stabilită inițial), ceea ce are drept consecință o reducere a capacității volumice utile de schimb de circa 20%.

După tratarea cationitului cu acid în proporție de 2 volume HCl 10%/volum rășină și apoi regenerarea cu HCl 5% (nivel: 100 g/l), capacitatea utilă a crescut la circa 1 050 val/m³ (revenind la valoarea de calcul). Metoda este eficientă din punct de vedere tehnic, dar conduce la creșterea consumului de HCl cu circa 60%.

★

Rășina anionică slab bazică macroporoasă reține (în general, reversibil) substanțele organice din apă, eluîndu-le aproape complet la regenerarea cu sodă. În acest fel, se protejează anionitul puternic bazic din aval, care, în plus, a fost prevăzut tot macroporos.

În exploatarea instalației s-a constatat, în primul rînd, o reducere a capacității utile de schimb a anionitului slab bazic cu circa 75% și o creștere a consumului de apă de spălare cu 60—90% (față de valorile obținute în condiții nominale, la alimentarea cu apă avînd cel mult 12 mg/l substanțe organice). Rășina a reținut, deci, ireversibil o parte din substanțele organice.

După recondiționarea rășinii cu o soluție de NaCl 10%+NaOH 1% (la 40°C), urmată de o regenerare dublă cu NaOH 4% (consum față de cel teoretic: 200% la fiecare regenerare) capacitatea utilă a crescut doar pînă la circa 35% din valoarea nominală, ceea ce a impus înlocuirea integrală a volumului de masă din filtre.

★

Anionitul puternic bazic macroporos reține și el (reversibil, conform prospectului) restul de substanțe organice trecute de anionitul slab.

În exploatare, s-a constatat o puternică „otrăvire" cu substanțe organice, ceea ce a condus — chiar după tratarea rășinii cu soluție de NaCl 10%+NaOH 1% (la 40°C) și regenerarea cu NaOH 4% (450—500% față de teorie) — la pierderea a circa 70% din capacitatea utilă de schimb, fapt ce impune și aici înlocuirea integrală a volumului de masă.

Efecte ale dezechilibrării etajelor și treptelor de schimb ionic prin schimbarea sursei de apă brută

Prin alimentarea instalației de demineralizare cu apă avînd salinitatea totală de 3,0 mval/l, sarcinile ionice pe trepte se reduc, față de situația din

proiect, cu 41% în cazul [C], cu 60% în cazul [a] și, respectiv, cu 21% în cazul [A].

Caracteristicile de lucru ale celor trei trepte, în varianta reală de exploatare, sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Treapta	Sarcină ionică, val/m³	Volum rășină, m³	Durată ciclu activ, h	Cantitate de ioni reținuți pe ciclu, val	Consum apă spălare, m³/m³	Capacitatea volumică utilă, val/m³
[C]	3,0	3,75	45	3 375	9,0	1 000
(a)	1,0	2,25	73	1 825	15,5	850
[A]	2,3	4,15	32	1 840	10,0	470

Este evident faptul că linia [C] — [a] — [A] nu poate funcționa decît 32 h, adică pînă la apariția unei conductivități electrice în efluent de 30 μS/cm, respectiv a unei scăpări de silice de circa 0,5 mg/l. În acest mod, singura treaptă care lucrează la capacitate integrală este anionitul puternic bazic. La epuizarea acestuia, cationitul și-a consumat doar 73% din capacitate, iar anionitul slab bazic — doar circa 46%.

În aceste condiții, nu mai poate avea loc o echilibrare a etajelor și a treptelor de schimb ionic, ceea ce reduce sensibil performanțele instalației proiectate, conduce la scăderea eficienței regenerării și la creșterea consumurilor specifice și, în plus, creează dereglări în desfășurarea regenerărilor și a neutralizării eluaților. Pe de altă parte, noua situație necesită o investiție suplimentară pentru realizarea unui montaj al filtrelor „pe grupe", în loc de „în linii", în scopul adaptării funcționării instalației la duratele diferite ale fazelor de epuizare ale celor trei trepte.

Soluția problemei, anticipînd propunerea prezentată în capitolul următor, se bazează pe reducerea

Tabelul 4

Treapta	Sarcină ionică, val/m³	Volum rășină, m³	Durată ciclu activ, h	Cantitate de ioni reținuți pe ciclu, val	Consum de apă de spălare, m³/m³	Capacitate volumică utilă, val/m³
[C]	2,2	3,75	56	3 080	8,0	880
(a)	1,4	2,25	56	1 960	12,0	910
[A]	1,1	4,15	56	1 540	10,0	380

Etajele și treptele de schimb ionic vor fi din nou echilibrate, iar excesele de reactivi de regenerare se vor neutraliza reciproc. În plus (și aceasta constituie un element de mare importanță), eficiența instalației crește mult prin mărirea duratei ciclului activ de la 32 la 56 h. De exemplu, consumurile specifice de HCl și NaOH scad cu mai mult de 42% față de varianta de coagulare cu $Al_2(SO_4)_3$, respectiv cu peste 28% față de varianta din proiect, echivalată la compoziția apei.

Propunere de realizare a unei instalații de pretratare aferentă exclusiv demineralizării

În scopul eliminării inconvenientelor pe care le are coagularea cu sulfat de aluminiu asupra demineralizării din aval, se propune realizarea unei instalații de pretratare (coagulare cu sulfat feros și decarbonatare cu var) aferentă exclusiv demineralizării cu schimbători de ioni. Această soluție prezintă și avantajul reducerii în proporție de circa 60% a durității temporare, cu efecte pozitive atît asupra echilibrării etajelor și treptelor de schimb ionic, cît și asupra consumurilor specifice și a disponibilității instalației de demineralizare.

Se prevede un decantor suspensional tipizat, cu gospodăriile anexe de reactivi, urmat de etajul de limpezire prin nisip cuarțos, apoi de cel cationic și de cel anionic.

Tabelul 3

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2	Suspensii	Substanțe organice
	mval/l						mg/l		mgKMnO₄/l
Apa brută	2,0	0,6	0,4	2,0	0,7	0,3	25	50—1000	20—50
Apa pretratată	1,8	0,0	0,4	0,8	1,1*	0,3	18	20—50	10—25

* S-a considerat o doză medie de coagulant de 0,4 mval/l.

conținutului de HCO_3^- din apă, după decarbonatarea cu var.

Analiza apei coagulate cu $FeSO_4$ și decarbonatate cu var, în comparație cu cea a apei brute, cu care se va alimenta instalația proprie de pretratare, se prezintă în tabelul 3.

În această nouă situație, este de așteptat ca treptele de schimb ionic existente să lucreze cu caracteristicile din tabelul 4.

În condițiile concrete de lucru, sarcina decantorului va fi cuprinsă între 90 și 120%.

Apa pretratată va avea 20—50 mg/l suspensii, max. 25 mg/l substanțe organice, alcalinitatea *m* cuprinsă între 0,6 și 1,0 mval/l, silice max. 18 mg/l, fier max. 0,1 mg/l.

În funcție de conținutul de suspensii și de substanțe organice din apa brută, doza de $FeSO_4$ va fi cuprinsă între 0,35 și 0,65 mval/l. În funcție de această valoare

şi de compoziţie chimică a apei brute, doza de var va fi cuprinsă între 1,3 şi 4,6 mval/l.

Procesul de decarbonatare se va conduce respectîndu-se condiţia $2p—m=0—0,1$ mval/l. Regimul de funcţionare la un debit dat se va regla prin controlul debitului de apă limpede recuperată din concentratorul de nămol, precum şi al purjelor continuă şi intermitentă.

Asigurarea pe cale intensivă a suplimentului de apă demineralizată solicitat de consumator

Aşa cum s-a menţionat, necesarul de apă demineralizată a crescut — ulterior punerii în funcţiune a instalaţiei — de la 25 la 35 m³/h. Se punea problema asigurării acestui supliment prin extinderea cu o nouă linie tehnologică, ceea ce ar fi condus la un important spor de investiţie.

Soluţia propusă asigură acest supliment de producţie pe cale intensivă, şi anume prin utilizarea unei părţi a duratei în care linia proaspăt regenerată se află în faza de aşteptare (înaintea epuizării complete a celeilalte linii). Se justifică astfel termenul de „rezervă activă" dat liniei în cauză.

În continuare se va analiza această posibilitate în două situaţii: cea iniţială (de calcul) şi cea optimă (prezumată după intrarea în funcţiune a pretratării proprii).

În situaţia iniţială (tabelul 1), ţinînd seamă de durata totală a operaţiilor la o regenerare/spălare (circa 8 h), timpul disponibil (de aşteptare) este de circa 13 h. Prin intrarea în funcţiune (epuizare) a liniei proaspăt regenerate, în paralel cu cealaltă linie, imediat după terminarea spălărilor finale (şi prin redistribuirea în mod cît mai avantajos a momentelor de început al fazelor pe linii), se obţine — cu o rezervă de apă demineralizată de 210 m³ — suplimentarea producţiei la 35 m³/h, liniile funcţionînd fiecare cu debitul nominal de 25 m³/h.

Cantităţile de regeneranţi consumate zilnic cresc faţă de situaţia nominală cu circa 36%, în timp ce producţia creşte cu 40%. Consumurile specifice rămîn aproximativ constante.

În situaţia prezumată, după intrarea în funcţiune a instalaţiei de coagulare cu $FeSO_4$ şi a decarbonatării cu var (tabelele 3 şi 4), timpul de aşteptare este de circa 45 ore. Prin intrarea în funcţiune a liniei proaspăt regenerate după numai 10 h de la terminarea ultimei spălări (păstrînd, deci, doar aceste 10 h ca aşteptare—rezervă), se obţine aceeaşi producţie de 35 m³/h.

Cantităţile de regeneranţi consumate zilnic cresc cu circa 33%, în timp ce producţia creşte cu 40—45%. Exploatarea în această situaţie este destul de comodă, executîndu-se o regenerare la circa 40 h (faţă de o regenerare la 16 h, în situaţia nominală, varianta fără aşteptare—rezervă). În plus, disponibilitatea de 10 h la fiecare 74 h (13,5% din timp) constituie un factor deosebit de important.

Concluzii

Situaţia menţionată a dovedit justeţea principiului de a evita cuplarea demineralizării prin schimb ionic cu coagularea în mediu slab acid cu sulfat de aluminiu.

În plus, s-a accentuat importanţa corelării stricte a analizei de calcul a sursei de apă brută cu schema tehnologică adoptată, atît în cazul pretratării, cît, mai ales, al demineralizării.

Substanţele organice conţinute în apa brută au o influenţă decisivă asupra funcţionării anioniţilor, chiar în cazul adoptării răşinilor de tip macroporos (Vionit AS 14, respectiv AT 14).

Bibliografie

1. * * * Schimbători de ioni Vionit. Instrucţiuni de utilizare şi caracteristici funcţionale, ed. a VI-a, Combinatul Chimic-Victoria — 1985.
2. NEGULESCU, L., SUSMAN, C., „Cartea laborantului de la tratarea apelor pentru cazane", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976, p. 92.

Intrat în redacţie: 30. VIII. 1989.

DORU CONSTANTINESCU
ŞTEFAN TEODORU
VASILE DIACONESCU
MARIA RĂDULESCU

Coroziunea aliajului zyrcaloi-4 în medii slab acide

C.Z.: 669.55.620.193.56

Se prezintă rezultatele cercetării privind comportarea aliajului zyrcaloi-4 în medii acide ce conţin ioni de clor. S-a urmărit determinarea parametrilor caracteristici ai procesului de coroziune pitting şi mecanismul acestuia, pentru aliajul menţionat.

The results of the study of the behaviour of the zircalloy-4 in acid media containing chlorine ions are presented. The characteristic parameters of the pitting corrosion process and its mechanism have been determined for the above mentioned alloy.

Описываются результаты исследования поведения сплава циркалой-4 в кислых средах содержащих ионы хлора. Целью являлось определение характерных параметров процесса коррозии « питтинг » и её механизма для упомянутого сплава.

Zirconiul şi aliajele de zirconiu sînt materiale folosite în mod curent în energetica nucleară, datorită proprietăţilor fizice şi chimice specifice; dintre aceste proprietăţi, capacitatea de absorbţie a neutronilor este, desigur, determinantă. Stabilitatea chimică ridicată a zirconiului, cauzată de formarea unor filme oxidice, conferă fiabilitate şi siguranţă în exploatare utilajelor confecţionate din zirconiu şi aliaje de zirconiu. Dat fiind domeniul de întrebuinţare a acestor materiale, s-au realizat cercetări numeroase [1—11] referitoare la procesul de coroziune a zirconiului şi a aliajelor de zirconiu în diferite medii, evidenţiindu-se astfel influenţa structurii şi compoziţiei aliajelor şi a diverşilor ioni prezenţi în soluţie etc.

În această lucrare este studiat procesul de coroziune a aliajului de zirconiu, zyrcaloi-4, în mediu apos, în prezenţa ionilor de clor; deşi literatura de specialitate în acest domeniu este foarte bogată [3, 9], influenţa ionilor de clor este incomplet elucidată, din punctul de vedere al mecanismului procesului de coroziune, concentraţiei critice şi al posibilităţilor de inhibare.

Modul de lucru şi rezultatele obţinute

Pentru cercetarea proceselor de coroziune s-a folosit metoda polarizării ciclice [1]; structura compuşilor formaţi pe suprafaţa corodată a fost analizată prin spectroscopie de electroni, utilizînd spectrometrul tip ESCALAB MK II.

Conf. dr. ing. DORU CONSTANTINESCU şi ing. ŞTEFAN TEODORU Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. VASILE DIACONESCU şi chim. MARIA RĂDULESCU, Institutul de Reactori Energetici Nucleari — Piteşti.

În experienţele efectuate s-au utilizat electrozi de zirconiu şi zyrcaloi-4, aliajul avînd compoziţia chimică: Zr 98%, Sn 1,5%, Fe 0,22%, Cr 0,11%, Hf 0,08%. Electrozii, de formă cilindrică, cu suprafaţa de 5,3 cm^2, au fost polizaţi pe hîrtie abrazivă (pînă la granulaţia 1200). Soluţiile de testare au fost preparate folosind acid clorhidric MERCK şi azotat feric PIERCE INORGANICS; concentraţia de acid a variat în limitele 0,04 p.p.m. — 10 p.p.m.

Determinările electrochimice au fost efectuate într-o celulă de coroziune model K47 (ASTM G5); înainte de testare prin celulă s-a barbotat argon timp de o oră. A fost folosit un sistem electrochimic Princeton Applied Research, format dintr-un potenţiostat/galvanostat model 273 şi imprimantă EPSON FX 85, cuplate on-line cu calculatorul APPLE II-e. Prelucrările de date au fost făcute cu ajutorul pachetului software de coroziune model 332.

Un prim set de determinări experimentale a fost realizat prin tehnica polarizării ciclice (fig. 1), la o viteză de variaţie a potenţialului de 1 mV/s; la începerea experienţelor potenţialul sistemului înregistra o variaţie mai mică de 0,05 mV/s. În toate determinările experimentale, potenţialul staţionar a oscilat în jurul valorii de — 725 mV. Înregistrarea experimentală, realizată pentru sistemul Zy—4—HCl 0,04 p.p.m., evidenţiază (fig. 1, a) existenţa, pe ramura ascendentă, a trei zone distincte şi caracteristice: zona activă de dizolvare (—725 . . . —575 mV), zona de instabilitate (—575 . . . 0 mV) şi domeniul de pasivitate (0—900 mV); în acest caz, procesul de coroziune pitting nu are loc. Curba experimentală obţinută într-o soluţie de acid clorhidric 0,05 p.p.m. (fig. 1, b) păstrează cele trei zone caracteristice pe ramura ascendentă, dar domeniul

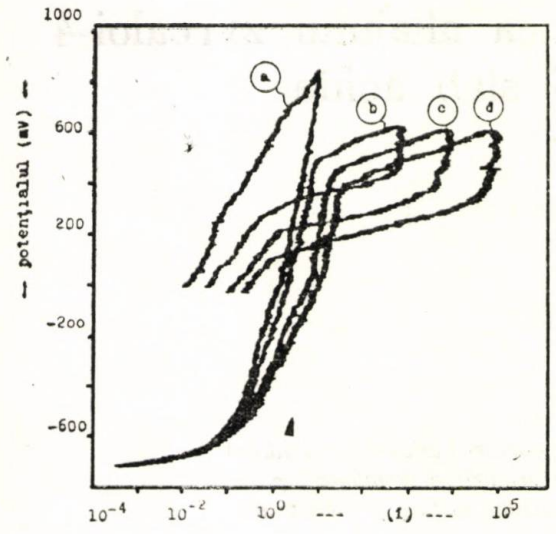


Fig. 1. Curbele de polarizare a Zy-4 în soluții apoase de HCl: *a)* soluție 0,04 p.p.m. HCl; *b)* soluție 0,05 p.p.m HCl; *c)* soluție 1 p.p.m. HCl; *d)* soluție 10 p.p.m. HCl.

de pasivitate se îngustează (0—650 mV). Domeniul pasiv este urmat de o zonă de reactivare (650—800 mV), în care curentul de coroziune crește cu aproape două ordine de mărime; la polarizarea în sens invers, se constată un histerezis pronunțat, pe o gamă de aproximativ 300 mV, după care sistemul se stabilizează, avînd loc repasivarea suprafeței. Alura acestei curbe de polarizare evidențiază apariția procesului de coroziune pitting [1,5], proces care începe la o valoare a potențialului de aproximativ 583 mV. Înregistrările realizate în soluții apoase de acid clorhidric de 1 p.p.m. și respectiv 10 p.p.m. (fig. 1,c și d), indică, prin alura curbelor obținute și valorile caracteristice, o inițiere mai rapidă a procesului de coroziune pitting, domeniul pasiv îngustîndu-se la aproximativ 500 mV, în timp ce curenții maximi cresc cu 3 și, respectiv, cu 4 ordine de mărime.

Deoarece prin tehnica polarizării ciclice este greu să se localizeze valoarea exactă a potențialului critic de pitting, s-au trasat dependențele curent-timp, la potențiale constante, situate în apropierea zonei de reactivare a suprafeței. În figura 2 sînt prezentate aceste dependențe pentru o soluție de acid clorhidric de 1 p.p.m. valorile de potențial fiind cuprinse între 500 și 750 mV. După cum rezultă din figură, la potențialul de 510 mV curentul este constant în timp, sistemul găsindu-se, la această valoare a potențialului, în stare pasivă. La un potențial mai mare de 525 mV, curentul crește în timp, ceea ce corespunde reactivării suprafeței și inițierii coroziunii pitting [3,7], se poate, deci, localiza potențialul critic de pitting între 510 și 525 mV. Aceste valori ale potențialului, stabilite în condiții staționare, sînt inferioare celor determinate în regim potențiodinamic cu aproximativ 25 mV. La potențiale mai mari (600—700 mV), variația curentului în timp este foarte puternică, fenomen care poate fi explicat prin dezvoltarea anvergurii zonelor corodate și prin apariția unor noi puncte de coroziune.

FIG.2

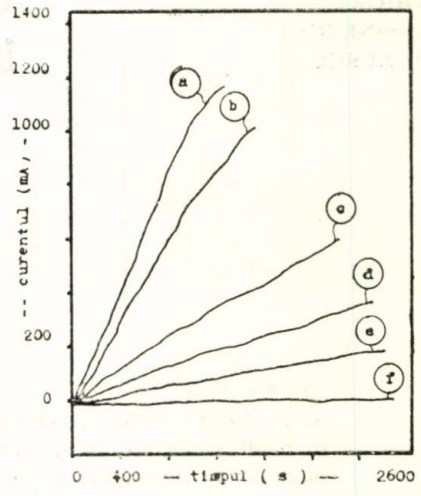


Fig. 2. Dependențele curent—timp, la potențial constant, pentru sistemul Zy-4, în soluții apoase de HCl 1 p.p.m.: *a)* E = 750 mV; *b)* E = 650 mV; *c)* E = 600 mV; *d)* E = 550 mV; *e)* E = 525 mV; *f)* E = 510 mV.

Pentru a scoate în evidență, influența temperaturii asupra procesului de coroziune pitting a aliajului de zirconiu, au fost trasate curbele de polarizare la diverse temperaturi (fig. 3). Curbele obținute la 293, 323 și 353 K păstrează aceleași caracteristici generale, dar apar diferențe sensibile în ceea ce privește valorile potențialelor critice de pitting și ale maximelor de curent; astfel, pentru o soluție de acid clorhidric de 10 p.p.m., valorile potențialelor critice de pitting sînt, respectiv, 458, 415 și 365 mV, iar cele ale curenților, la un potențial de 500 mV, sînt, respectiv, de 8,5, 57 și 132 $\mu A/cm^2$.

Influența agenților oxidanți asupra procesului de coroziune a zyrcaloiului-4 în medii slab acide, este prezentată în figura 4; curba de polarizare (fig. 4a) a fost obținută într-o soluție apoasă cu 10 p.p.m. acid clorhidric și 8 p.p.m. azotat feric. Prezența oxidanților înlătură total coroziunea pitting, aliajul de zirconiu menținîndu-se în stare pasivă.

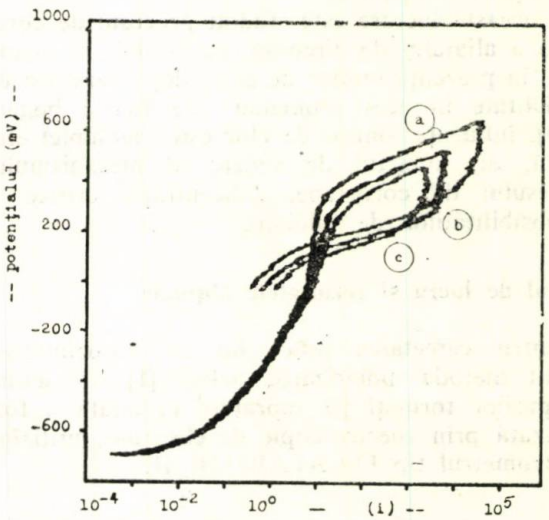


Fig. 3. Curbele de polarizare a Zy-4 în soluție apoasă de HCl 10 p.p.m., la diferite temperaturi: *a)* T = 293 K; *b)* T = 323 K; *c)* T = 353 K.

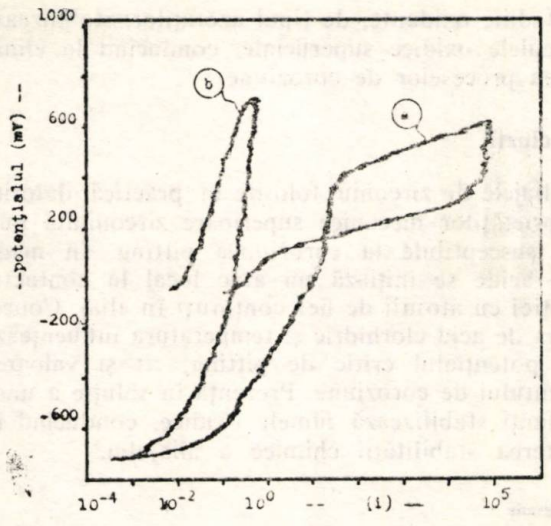


Fig. 4. Curbele de polarizare a Zy-4 în soluții apoase de HCl și compuși oxidanți:
a) soluție 10 p.p.m. HCl; *b)* soluție 10 p.p.m. HCl + 8 p.p.m. Fe $(NO_3)_3$.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Ca și zirconiul, aliajele lui sînt autopasivabile [9, 11], astfel explicîndu-se valoarea potențialului de echilibru pentru sistemul analizat, alura curbelor obținute prin polarizare ciclică și susceptibilitatea la coroziunea pitting a aliajului studiat. Pentru inițierea coroziunii pitting este necesară o concentrație minimă de ioni activatori [3, 4]; cu cît concentrația acestora este mai mare, cu atît potențialul critic de pitting este mai electronegativ. Experimental s-a stabilit valoarea minimă a concentrației ionilor de clor la care apare coroziunea pitting pe aliajul de zirconiu, zyrcaloi-4, ca fiind 50 p.p.b.; sub această valoare a concentrației ionilor de clor, procesul de coroziune pitting nu mai are loc.

Pe baza valorilor experimentale obținute, s-a trasat dependența dintre potențialul critic de pitting și logaritmul concentrației ionilor de clor (fig. 5); caracterul liniar al acestei dependențe corespunde unei corelații semilogaritmice de tipul următor:

$$E = a * \log [Cl^-] + b$$

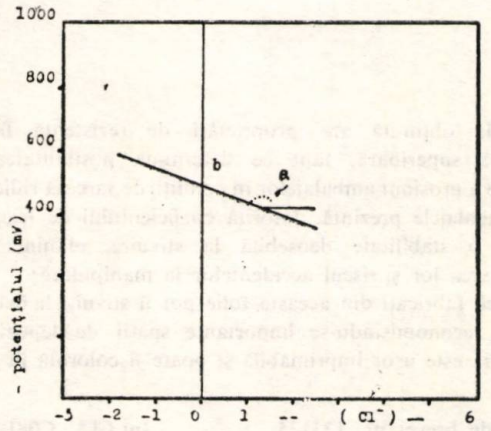


Fig. 5. Dependența dintre potențialul critic de pitting și concentrația ionilor de clor.

Valorile constantelor *a* și *b* (fig. 5) sînt de —52 mV/dec. și respectiv, 510 mV. Legat de cinetica procesului de coroziune pitting care se poate controla prin mărimea densității curentului anodic, se constată (fig. 1) că procesul se intensifică odată cu creșterea concentrației de ioni activatori, curenții de coroziune crescînd cu pînă la patru ordine de mărime.

S-a căutat, de asemenea, o corelație între potențialul critic de pitting și temperatură, la concentrație constantă de ioni activatori. În figura 6 sînt prezentate aceste dependențe, și anume: $E - T(K)$ și, respectiv, log (E) — log (T); caracterul liniar al ultimei dependențe conduce la o relație de tip putere între potențialul critic de pitting și temperatură:

$$E = m * T^n$$

Valorile determinate ale constantelor m și n fiind: $10^{6,975}$ și, respectiv, —1,75.

Pentru a elucida mecanismul procesului de coroziune pitting pe zyrcaloi-4, comparativ cu coroziunea zirconiului pur, s-au efectuat determinări prin

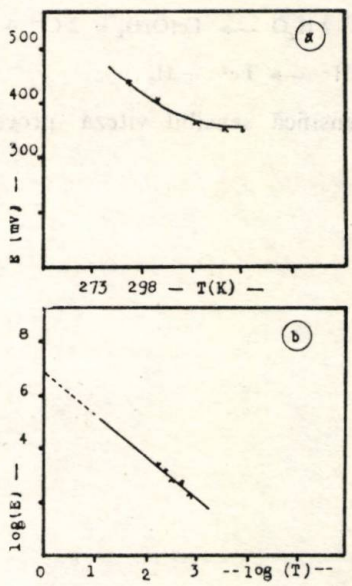


Fig. 6. Dependența dintre potențialul critic de pitting și temperatură (*a*) și dependență dintre potențialul critic de pitting și temperatură în coordonate logaritmice (*b*).

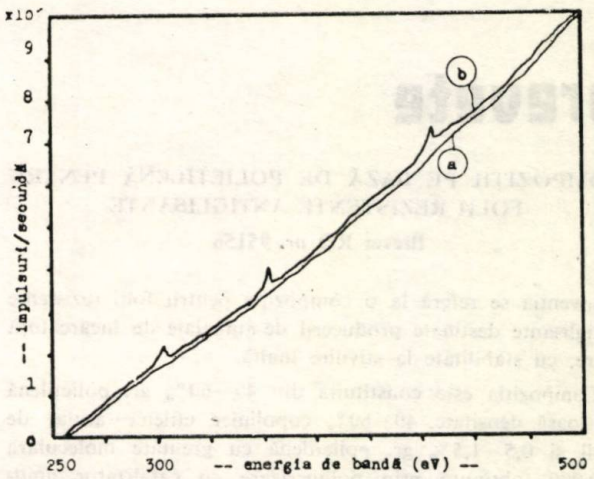


Fig. 7. Spectrele energetice SK ale zonelor corodate:
a) Zr; *b)* Zy-4.

spectroscopie de electroni; astfel de investigaţii s-au realizat pe zonele în care, după polarizare anodică, au apărut puncte de coroziune. Spectrele energetice pe zyrcaloi-4 (fig. 7, b) sînt puţin diferite de cele caracteristice zirconiului pur (fig. 7, a), modificările apărînd la energii de bandă caracteristice fierului. Prezenţa fierului în zonele de coroziune pitting, se explică prin stabilitatea termodinamică mai mică a acestuia, în raport cu celelalte elemente de aliere. Este, deci, probabil ca procesul de coroziune pitting a zyrcaloiului-4 să fie iniţiat pe suprafaţa fierului, astfel explicîndu-se coroziunea mai pronunţată a aliajului, comparativ cu metalul pur.

În absenţa acidului clorhidric, coroziunea fierului din aliaj este determinată, în principal, de reacţia:

$$Fe^{2+} + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2\,H^+$$

În prezenţa ionilor de clor şi hidrogen devin posibile reacţiile:

$$Fe^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,H_2O \longrightarrow FeCl_2 \cdot 2\,H_2O$$

$$FeCl_2 \cdot 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2\,Cl^- + 2\,H^+$$

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$$

ceea ce intensifică sensibil viteza procesului de coroziune.

Mediile oxidante, de tipul azotaţilor, stabilizează peliculele oxidice superficiale, conducînd la eliminarea proceselor de coroziune.

Concluzii

Aliajele de zirconiu folosite în practică datorită proprietăţilor mecanice superioare zirconiului pur, sînt susceptibile la coroziunea pitting. În medii slab acide se iniţiază un atac local la contactul soluţiei cu atomii de fier conţinuţi în aliaj. Concentraţia de acid clorhidric şi temperatura influenţează atît potenţialul critic de pitting, cît şi valoarea curentului de coroziune. Prezenţa în soluţie a unor oxidanţi stabilizează filmele oxidice, conducînd la creşterea stabilităţii chimice a aliajului.

Bibliografie

1. SCHWENK, W. şi HERBSLEB, H., Corrosion Science, **13**, 1973 p. 739.
2. KOLOTIRKIN, Y. M., Corrosion, **19**, 1963, p. 2 6lt.
3. PASSAL, N. şi LIU, C., Electrochem Acta, **16**, 1971 0p. 1 987.
4. BOHNI, H. şi UHLIG, H. H., J. Electrochem, Soc., **116**, 1969, p. 906.
5. PTYOR, M. J. şi COHEN, M., J. Electrochem. Soc., **99**, 1952, p. 547.
6. FRANKENTHAL, R. P., Corrosion Science, 7, 1967, p. 61
7. DESESTRET, I. Corrosion et Anticorr, **15**, 1967, p. 281.
8. POURBAIX, M. Atlas of Electrochemical Equilibra, 1966.
9. KUHN, W. E., Corrosion, **16**, 1960, p. 138.
10. JANGG, G. s. a. Wrrkst Korros, **29**, 1978, p. 16.
11. CONSTANTINESCU, M., „Protecţia anticorosivă a metalelor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.

Intrat în redacţie 28.II.1989

brevete

COMPOZIŢII PE BAZĂ DE POLIETILENĂ PENTRU FOLII REZISTENTE ANTIGLISANTE

Brevet RO nr. 95156

Invenţia se referă la o compoziţie pentru folii rezistente antiglisante destinate producerii de ambalaje de încărcătură mare, cu stabilitate la stivuire înaltă.

Compoziţia este constituită din 40—60% gr. polietilenă de joasă densitate, 40—60% copolimer etilenă—acetat de vinil şi 0,5—1,5% gr. polietilenă cu greutate moleculară 200 000, obţinută prin polimerizare cu catalizator amil-sodiu.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— folia obţinută are proprietăţi de rezistenţă fizico-mecanică superioară, fapt ce determină posibilitatea de reducere a grosimii ambalajelor în condiţii de sarcină ridicată;

— ambalajele prezintă, datorită coeficientului de fricţiune ridicat, o stabilitate deosebită la stivuire, eliminîndu-se deteriorarea lor şi riscul accidentelor la manipulare;

— sacii fabricaţi din această folie pot fi stivuiţi la înălţimi ridicate, economisindu-se importante spaţii de depozitare;

— folia este uşor imprimabilă şi poate fi colorată în orice nuanţă.

Cerere de brevet nr. 123175 — Int.Cl.[4]: C08L23/06
Data înregistrării: 28.04.86 — Titular: Combinatul
Data publicării: 15.08.88 — Petrochimic, Piteşti

ELENA NEGOESCU
MARIANA NIȚĂ
GEORGETA CHIRIAC
MARIETA BOTEA

Caracterizarea polietilenglicolilor indigeni cu masa moleculară 200, 409, 600 prin cromatografie pe strat subțire și cromatografie de gaze

C.Z.: 678.644'420.

Se prezintă caracterizarea prin cromatografie pe strat subțire și prin cromatografie de gaze a polietilenglicolilor indigeni cu masa moleculară 200, 400, 600. Separarea prin cromatografie pe strat subțire s-a realizat pe plăci impregnate cu Kieselgur G tip 60, folosindu-se pentru eluție, amestec acetat de etil: acid acetic: apă și pentru vizualizare, reactiv Dragendorf. Separarea prin cromatografie de gaze s-a realizat pe coloane cromatografice umplute cu Tenax; compușii separați s-au identificat pe baza datelor cromatografice de reținere, prin calcularea entalpiilor-standard de desorbție și compararea cu datele de literatură. Polietilenglicolii indigeni 200, 400, 600 sînt similari din punctul de vedere al compușilor cu polietilenglicolii comerciali similari.

The characterization by thin-layer and gas chromatography of indigenous poly-ethyleneglycols with a molecular mass of 200, 400 and 600 is presented. The thin layer chromatography separation has been done on plates impregnated with Kieselgur G 60 using an ethyl-acetate: acetic acid-water mixture for the elution and a Dragendorf reagent for the visualization. The gas chromatography separation has been done on Tenax filled chromatographic columns; the separated compounds have been identified on the basis of the chromatographic retention data by the calculation of the desorption standard enthalpies and by comparing them to literature data. The 200, 400, 600 indigenous polyethyleneglycols are similar to the commercial polyethylene glycols from the viewpoint of the compounds.

Описывается установление характеристик отечественных полиэтиленгликолей с молекулярной массой 200, 400, 600 при помощи тонкослойной и газовой хроматографии. Разделение тонкослойной хроматографией было осуществлено на импрегнированных пластинках с Кизельгуром Г, типа 60 с использованием для элюирования смеси этилацетат: уксусная кислота: вода и для проявления реактива Драгендорфа. Газхроматографическое разделение было осуществлено ха хроматографических колоннах, наполненных Тенаксом; разделенные вещества были идентифицированы на основе хроматографических данных по времени удерживания, путем расчета стандартных энтропий десорбции и их сравнения с литературными данными. Отечественные полиэтиленгликоли 200, 400, 600 подобны соединениям с имею щимися в продаже полиэтиленгликолями.

Polietilenglicolii sînt polimeri ai oxidului de etilenă cu etilenglicol și corespund formulei generale:

$$HO-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_n-CH-OH$$

în care n variază de la 1 la 225 [1].

Utilizarea polietilenglicolilor ca faze staționare în cromatografia de gaze impune cunoașterea compoziției și a masei moleculare. Dificultatea analizei amestecului de polietilenglicoli constă în lipsa etaloanelor. Compoziția polietilenglicolilor se poate determina prin diferite metode fizico-chimice, ca: cromatografie pe strat subțire, de gaze și de lichide, spectrometrie în infraroșu și rezonanță magnetică nucleară.

V a k h t i n a [2] a realizat separarea compușilor din polietilenglicolii cu masa moleculară mai mică de 1000 prin cromatografie pe strat subțire, folosind ca fază staționară oxidul de aluminiu, pentru eluție amestec cloroform : alcool etilic (98:2) (v/v) și pentru vizualizare, reactivul Dragendorf.

S o l v a g e [3] a propus pentru analiza prin cromatografie pe strat subțire a polietilenglicolilor cu masa moleculară mai mică de 1000 transformarea

Ing. ELENA NEGOESCU și chim. MARIETA BOTEA, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Ing. MARIANA NIȚĂ și ing. GEORGETA CHIRIAC, ICECHIM — București. Secția Brazi.

compușilor în esteri ai acidului 3,5-dinitrobenzoic și separarea esterilor pe Kieselgur G tip 60, folosind pentru eluție amestec acetat de etil: acid acetic (97,5:2,5) (v/v) și pentru vizualizarea Rodamina B. În aceste condiții, s-a realizat o separare mai avansată a compușilor.

Alți autori au folosit pentru separare Kieselgur G tip 60 [4—6] și pentru vizualizare, reactiv Dragendorf [5, 7—10].

Ludwig [11] și Calzdari [12] folosesc pentru separarea prin cromatografie de gaze a compușilor din polietilenglicolii cu masa moleculară mai mică de 1000 derivatizarea cu hexametildisilazan și trimetilclorsilan și analiza esterilor pe o coloană umplută cu Cromosorb G silanizat 0,20—0,25 mm, impregnat cu 5% SE-52 și pe o coloană umplută cu Chromosorb W 0,20—0,25 mm, impregnat cu 5% SE-30.

Bendiab și Vergnaud [13—15] propun analiza directă a polietilenglicolilor folosind ca fază staționară TENAX (2,6-difenil-*p*-fenilenoxid) și identificarea compușilor prin utilizarea legăturii dintre datele de reținere cromatografice și parametrii termodinamici.

Această lucrare prezintă caracterizarea polietilenglicolilor indigeni în vederea utilizării lor ca faze staționare în cromatografia de gaze.

Partea experimentală

1. *Caracterizarea polietilenglicolilor prin cromatografie pe strat subțire*

Polietilenglicolii cu masa moleculară 200, 400, 600 au fost analizați prin cromatografie pe strat subțire, după transformarea lor în esteri clorurați ai acidului 3,5-dinitrobenzoic (3).

Esterificarea polietilenglicolilor

Într-un Erlenmayer de 100 ml se introduc 200 mg polietilenglicol, 20 ml benzen, 50 g clorură a acidului 3,5-dinitrobenzoic, 0,2 ml piridină. Se refluxează amestecul timp de o oră, se răcește și se transferă într-o pîlnie de separare. Se adaugă 25 ml acid sulfuric 0,1 N și se agită timp de 3 min. După separarea fazelor se îndepărtează extractul apos, iar extractul benzenic se extrage cu o soluție de carbonat de sodiu 1% și se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Clorura acidului 3,5-dinitrobenzoic se recristalizează în tetraclorură de carbon la 40°C și se usucă în vacuum pe pentaoxid de fosfor, iar benzenul se anhidrizează prin uscare pe site moleculare.

Analizarea polietilenglicolilor esterificați prin cromatografie pe strat subțire

Pentru analiza polietilenglicolilor esterificați s-au folosit plăci cromatografice cu dimensiuni de 20×20 (cm), impregnate cu Kieselgur G tip 60 [3,4—6]. Ca sistem de eluție s-au folosit amestecurile: acetat de etil : acid acetic (97,5:2,5) (v/v) propus de Solvage [3] și acetat de etil: acid acetic : apă (38:2:10) (v/v) propus de autorii acestui studiu pe baza datelor din literatură referitoare la influența apei asupra polarității amestecului de eluție și, implicit, asupra puterii de migrare a compușilor [8].

Pentru vizualizare s-au folosit Rodamina B și reactivul Dragendorf [2, 5, 7—10].

În figura 1 sînt prezentate cromatogramele obținute pentru probele caracterizate, respectiv polietilenglicolii 200, 400, 600 și pentru compușii-etalon, iar în tabelul 1 sînt prezentate valorile R_{fh}.

Tabelul 1

VALORILE R_{fh} PENTRU COMPUȘII SEPARAȚI PRIN CROMATOGRAFIE PE STRAT SUBȚIRE ÎN POLIETILENGLICOLII INDIGENI

Probă	R_{th}		
	polietilenglicol 200	polietilenglicol 400	polietilenglicol 600
1	76,20	86,20	86,40
2	72,20	79,60	78,60
3	66,30	70,40	67,70
4	56,00	59,20	57,10
5	44,07	44,70	44,20
6	32,62	31,60	31,30
7	22,00	21,70	23,10
8	15,60	16,50	17,00
9	11,20	11,80	12,20
10	—	9,20	9,50
11	—	7,20	6,10
12	—	—	3,40

2. *Caracterizarea polietilenglicolilor prin cromatografie de gaze*

Analizele gaz-cromatografice s-au realizat pe un cromatograf de gaze Perkin Elmer model F, dotat cu detector cu ionizare în flacără, folosind ca fază staționară Tenax [4, 5, 16]. S-a lucrat în regim izoterm de temperatură, pentru calcularea entalpiilor-standard de desorbție, și în regim programat de temperatură, în condițiile menționate în tabelul 2,

Tabelul 2

CONDIȚIILE DE SEPARARE GAZ-CROMATOGRAFICĂ UTILIZATE PENTRU COMPUȘII DIN POLIETILENGLICOLII INDIGENI

	Condiții *A*	Condiții *B*
Coloană cromatografică		
— material	oțel inoxidabil	
— lungime, m	1,00	0,50
— diametru, mm	2,00	2,00
Fază staționară	Tenax(2,6-difenil-*p*-fenilenoxid)	
Temperatura coloanei, °C	Regim programat de temperatură	
	180—350	150—350
	cu o viteză de programare,10°C/min	
Temperatura injectorului, °C	350	
Gaz purtător	azot	
Debit de gaz purtător, ml/min	55	28
Cantitate de probă, µl	0,60	
Viteza hîrtiei, mm/min	10,00	

condiţii *A* pentru polietilenglicol 200 şi condiţii *B*, pentru polietilenglicol 400, 600, pentru separarea optimă a compuşilor.

Compuşii separaţi pentru fiecare tip de polietilenglicol au fost identificaţi pe baza timpilor de reţinere determinaţi experimental prin calcularea entalpiilor-standard de desorbţie cu relaţia (1), propusă pentru regim izoterm de temperatură de B e n d i a b şi colaboratori [13—15] şi compararea cu datele din literatură [16]:

$$\frac{t_r - t_g}{t_g} = A \cdot \exp \frac{\Delta \overline{H}^0_{des}}{R.T} \qquad (1)$$

unde:

t_r este timpul de reţinere a compusului;
t_g — timpul de reţinere a unui compus nereţinut de faza staţionară (în acest caz, metanul);
A — o constantă dependentă de entropia-standard de desorbţie a compusului;
$\Delta \overline{H}^0_{des}$ — entalpia-standard de desorbţie a compusului;
R — constanta gazelor perfecte;
T — temperatura coloanei, K.

Datele de reţinere cromatografice determinate experimental, entalpiile-standard de desorbţie calculate cu relaţia (1), comparativ cu valorile din literatură, şi atribuirile făcute sînt prezentate în tabelele 3—5, iar în figurile 2—4 sînt prezentate separările compuşilor din polietilenglicolii indigeni, în regim programat de temperatură, în condiţiile menţionate în tabelul 2.

Rezultate şi discuţii

La separarea prin cromatografie pe strat subţire a polietilenglicolilor indigeni s-au obţinut rezultate mai bune prin folosirea pentru eluţie a amestecului propus, respectiv acetat de etil: acid acetic : apă (38:2:10) (v/v), comparativ cu sistemul propus de Solvage (fig. 1).

Tabelul 3

ENTALPIILE-STANDARD DE DESORBŢIE DETERMINATE EXPERIMENTAL PENTRU COMPUŞII DIN POLIETILENGLICOLII INDIGENI, COMPARATIV CU DATELE DIN LITERATURĂ

probă	Entalpie-standard de desorbţie ΔH^0_{des}					
	polietilenglicol 200		polietilenglicol 400		polietilenglicol 600	
	date din literatură [14]	experimental	date din literatură [14]	experimental	date din literatură [14]	experimental
Dietilenglicol	12,10	12,80	—	—	—	—
Trietilenglicol	13,50	14,30	—	—	—	—
Tetraetilenglicol	15,00	15,20	15,00	15,10	15,00	15,00
Pentaetilenglicol	16,20	16,00	16,20	16,80	16,20	16,90
Hexaetilenglicol	17,40	18,00	17,40	17,10	17,40	17,10
Heptaetilenglicol	—	—	18,70	18,20	18,70	18,90
Octaetilenglicol	—	—	20,00	20,60	20,00	20,90
Nonaetilenglicol	—	—	21,30	21,60	21,30	21,40
Decaetilenglicol	—	—	22,60	22,80	22,60	22,60
Undecaetilenglicol	—	—	23,90	23,30	23,90	23,30
Didecaetilenglicol	—	—	—	—	25,20	25,70
Tridecaetilenglicol	—	—	—	—	26,50	26,10

Tabelul 4

TEMPERATURILE DE REŢINERE DETERMINATE EXPERIMENTAL PENTRU COMPUŞII DIN POLIETILENGLICOL COMPARATIV CU DATELE DE LITERATURĂ

Probă	Temperatură de reţinere, K					
	polietilenglicol 200		polietilenglicol 400		polietilenglicol 600	
	date din literatură [14]	experimental	date din literatură [14]	experimental	date din literatură [14]	experimental
Dietilenglicol	453	453	—	—	—	—
Trietilenglicol	481	483	—	—	—	—
Tetraetilenglicol	511	513	456	460	453	453
Pentaetilenglicol	538	543	481	488	478	478
Hexaetilenglicol	564	555	501	510	498	498
Heptaetilenglicol	—	—	520	523	516	516
Octaetilenglicol	—	—	538	548	533	533
Nonaetilenglicol	—	—	556	565	551	551
Decaetilenglicol	—	—	572	578	566	566
Undecaetilenglicol	—	—	588	585	581	581
Didecaetilenglicol	—	—	—	—	596	596
Tridecaetilenglicol	—	—	—	—	610	610

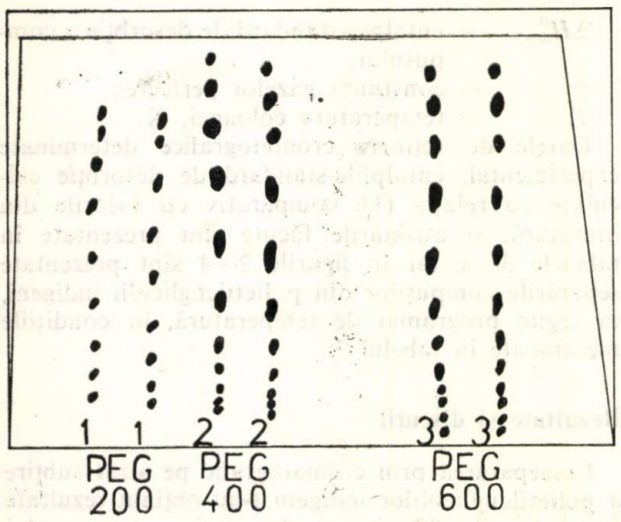


Fig. 1. Separarea prin cromatografie pe strat subţire a compuşilor din polietilenglicolii 200, 400, 600 pe plăci de Kieselgur G tip 60 (20× 20 cm). Sistemul de solvenţi utilizat a fost acetat de etil : acid acetic : apă (38 :2 :20) (v/v); *1,2,3*-probe; *1′,2′,3′*-etaloane.

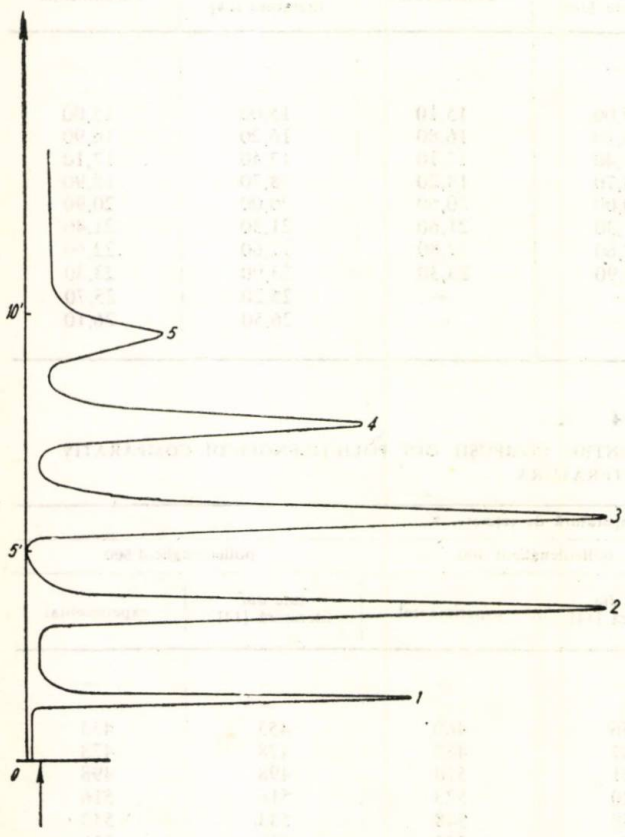


Fig. 2. Separarea compuşilor din polietilenglicolul 200 pe o coloană cu Tenax în condiţiile gaz-cromatografice *A* din tabelul 2. Compuşi:

1 — dietilenglicol; *2* — trietilenglicol; *3* — tetraetilenglicol; *4* — pentaetilenglicol; *5* — hexaetilenglicol.

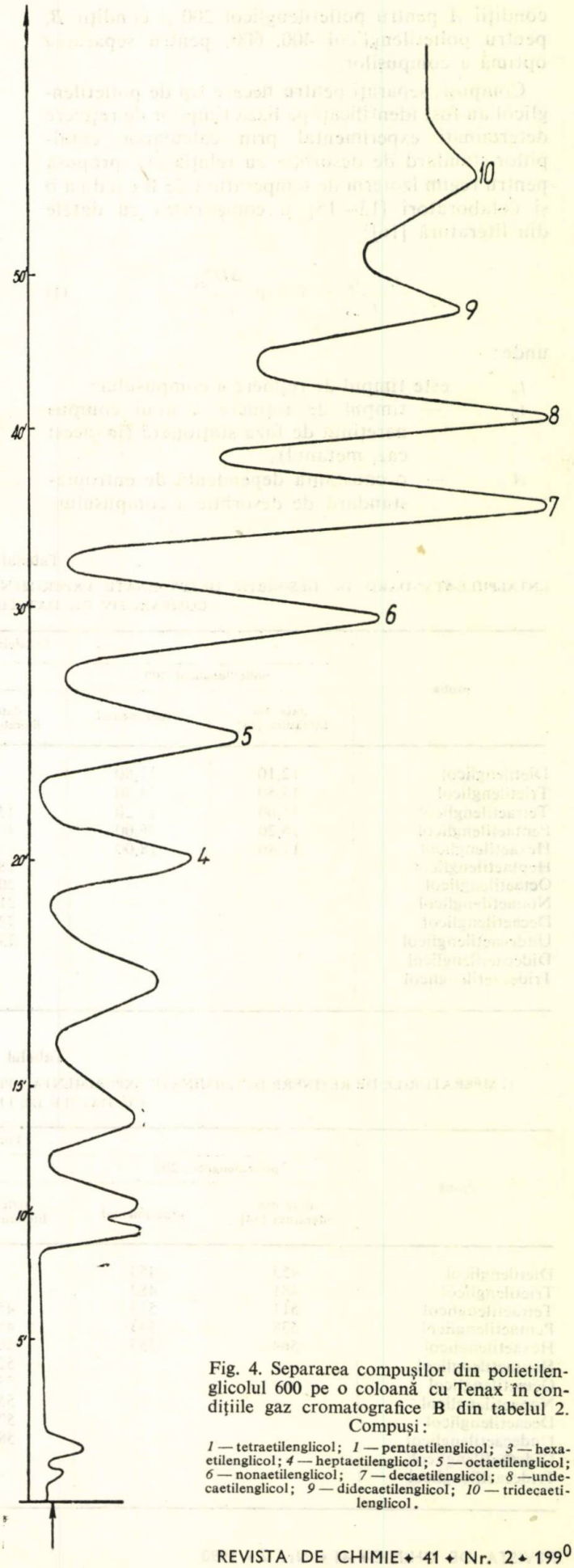


Fig. 4. Separarea compuşilor din polietilenglicolul 600 pe o coloană cu Tenax în condiţiile gaz cromatografice B din tabelul 2. Compuşi:

1 — tetraetilenglicol; *1* — pentaetilenglicol; *3* — hexaetilenglicol; *4* — heptaetilenglicol; *5* — octaetilenglicol; *6* — nonaetilenglicol; *7* — decaetilenglicol; *8* — undecaetilenglicol; *9* — didecaetilenglicol; *10* — tridecaetilenglicol.

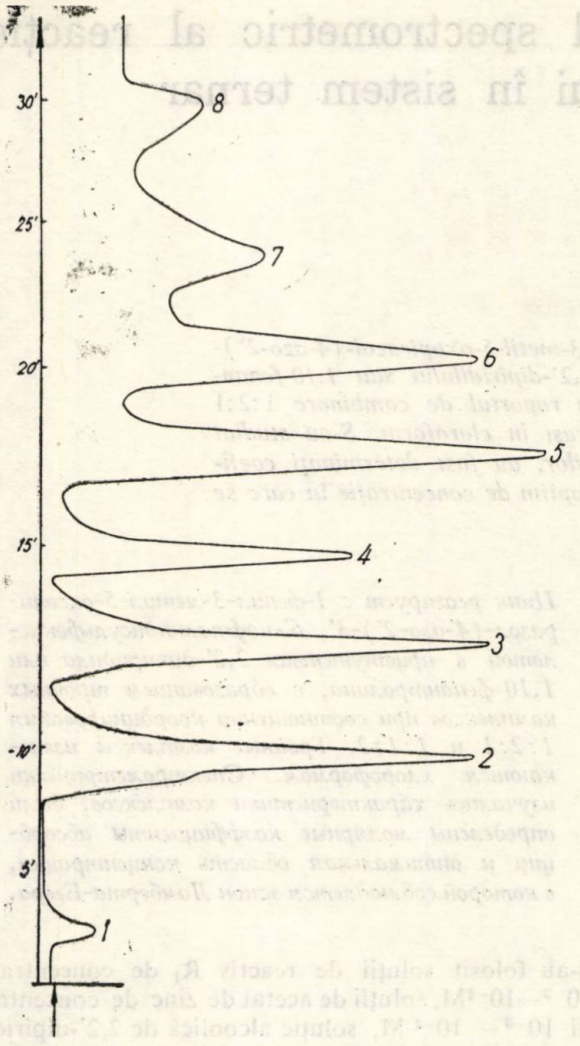


Fig. 3. Separarea compuşilor din polietilenglicolul 400 pe o coloană cu Tenax în condiţiile gaz-cromatografice B din tabelul 2. Compuşi:

1 — tetraetlenglicol; *2* — pentaetilenglicol; *3* — hexaetilenglicol; *4* — heptaetilenglicol; *5* — octaetilenglicol; *6* — nonaetilenglicol; *7* — decaetilenglicol; *8* — undecaetilenglicol

Utilizarea reactivului Dragendorf pentru vizualizare prezintă avantajul stabilităţii în timp a spoturilor (spoturi de culoare oranj, pe un fond galben-deschis), comparativ cu Rodamina B [7].

R_{fh}-urile pentru compuşii separaţi în polietilenglicolii indigeni sînt cuprinse în limitele valorilor indicate în literatură [8].

Entalpiile-standard de desorbţie (ΔH^0_{des}) obţinute din datele de reţinere cromatografice pentru compuşii separaţi în probele de polietilenglicoli indigeni sînt comparabile cu valorile din literatură (tabele 3—5).

În polietilenglicol 200 s-au separat prin cromatografie pe strat subţire nouă compuşi (fig. 1), cu valoarea R_f cuprinsă între 9,20 şi 76,20 (tabelul 1), şi prin cromatografie de gaze cinci compuşi, şi anume: dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol (tabelul 6).

În polietilenglicol 400 s-au separat prin cromatografie pe strat subţire unsprezece compuşi cu valoarea R_{fh} cuprinsă între 7,20 şi 86,20 prin cromatografie de gaze, opt compuşi, şi anume: tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, heptaetilenglicol, octaetilenglicol, nonaetilenglicol, decaetilenglicol, undecaetilenglicol (tabelul 6).

În polietilenglicol 600 s-au separat prin cromatografie pe strat subţire doisprezece compuşi cu valoarea R_{fh} cuprinsă între 3,40 şi 86,40 (tabelul 1) şi prin cromatografie de gaze zece compuşi, şi anume: tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, hexaetilenglicol, heptaetilenglicol, octaetilenglicol, nonaetilenglicol, decaetilenglicol, undecaetilenglicol, didecetilenglicol, tridecaetilenglicol (tabelul 6).

Concluzii

Polietilenglicolii indigeni 200, 400, 600 s-au caracterizat prin cromatografie pe strat subţire şi prin cromatografie de gaze pe baza timpilor de reţinere determinaţi experimental, prin calcularea entalpiilor-standard de desorbţie, cu relaţia propusă de B e n d i a b şi colaboratorii [13—15].

Polietilenglicolii indigeni 200, 400, 600 sînt comparabili din punctul de vedere al compoziţiei cu polietilenglicolii comerciali similari.

Bibliografie

1. KIRK, O., Enciclopedie of Chemical Technologie, **10**, 1969, p. 63
2. VAKHTINA, I. A., Zh. Analit. Chim., **21**, 1966, p. 63
3. SOLVAGE, T., Analyst, **95**, 1970, p. 363
4. VAKHTINA, I. A., J. Analiticeskoi himii, **8**, 1972, p. 1625
5. BURGER, K. Z., Analyt Chem., **224**, 1967, p. 421
6. FAVRETE, L. J., J. Chromatog., **66**, 1972, p. 167
7. BREITBURD, P., Annales Pharmaceutiques francaises, **24**, 1966, p. 191
8. PELLONI-TAMAŞ, V., „Chromatografie în strat subţire", Ed. Tehnică, Oradea, 1971, p. 252
9. CALDZARI, C., J. Chromatog, **47**, 1970, p. 209
10. PRISTOPIL, T., J. Chromatog., **50**, 1970, p. 356
11. LUDWIG, J., Anal. Chem., **40**, nr. 11, 1968, p. 1 620
12. CALZDARI, C., J. Chromatog., **38**, 1968, p. 7
13. BENDIAB, A., şi VERGNAUD, J. M., J. Polym. Sci., **25**, 1980, p. 499
14. BENDIAB, A., şi VERGNAUD, J. M., Analysis, **8**, nr. 9, 1980, p. 435
15. BENDIAB, A., şi VERGNAUD J. M., J. high resolution chromatography, **3**, 1980, p. 307.
16. PIRINGER O., Cromatografia în fază gazoasă", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971, p. 40.

Intrat în redacţie: 26.XII.1988

VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU

Studiul spectrometric al reacţiei zincului în sistem ternar

C.Z.: 541.123.:546.47

Zincul reacţionează cu acidul 1-fenil-3-metil-5-oxopirazol-(4-azo-2')--3',6'-naftalendisulfonic în prezenţa 2,2'-dipiridilului sau 1,10-fenantrolinei, formînd complecşi ternari cu raportul de combinare 1:2:1 şi 1:1:2. Complecşii ternari sînt extraşi în cloroform. S-au studiat spectrometric caracteristicile complecşilor, au fost determinaţi coeficienţii molari de absorbţie şi domeniul optim de concentraţie în care se verifică legea Lambert-Beer.

The zinc reacts with the 1-phenyl-3-methyl-5-oxo-pyrazole-(4-azo-2')-3', 6'-naphtalene disulphonic acid in the presence of 2,2'-dipiridyl or 1,10-phenantroline forming ternary complexes with a component ratio 1:2:1 and 1:1:2 The ternary complexes are extracted in chloroform. The characteristics of the complexes have been spectrometrically studied, the molar absorption coefficients and optimal concentration range have been determined thus verifying the Lambert-Beerrlaw.

Цинк реагирует с 1-фенил-3-метил-5-оксопиразол-(4-азо-2')-3', 6'-нафталиндисульфокислотой в пристутствии 2,2'-дипиридила или 1,10-фенантролина, с образованием тройных комплексов при соотношении координирования 1:2:1 и 1:1:2. Тройные комплексы извлекаются хлороформом. Спектрометрически изучались характеристики комплексов, были определены молярные коэффициенты абсорбции и оптимальная область концентрации, в которой соблюдается закон Ламберта-Беера.

Compuşii formaţi dintr-un ion central şi doi sau mai mulţi liganzi sînt frecvent numiţi complecşi ternari sau complecşi liganzi-micşti. Introducerea în sistemul binar metal—ligand a celui de-al doilea ligand, schimbă structura electronică a ionului central şi simetria moleculei complexului, schimbîndu-se, totodată, şi însuşirile fizice şi chimice ale complexului. Reacţiile care stau la baza formării acestor complecşi au cîştigat, în ultimul timp, o importanţă deosebită în studiul spectrometric şi extractiv—fotometric al acestor sisteme.

În literatura de specialitate se întîlnesc diferite sisteme ternare de asociere, formate dintr-un complex cationic al zincului şi un contraion negativ [1—9], folosite pentru determinarea spectrometrică sau extractiv—fotometrică a zincului.

În lucrare s-au folosit ca liganzi 2,2'-dipiridilul (L_I) sau 1,10-fenantrolina (L_{II}) şi acidul 1-fenil-3-metil-5-oxopirazol-(4-azo-2')-3', 6'-naftalendisulfonic (R_I). Reactivul R_I, cu formula moleculară $C_{20}O_6N_4S_2H_{15}$ şi masa moleculară 471,469, a fost sintetizat din 1-fenil-3-metil-5-pirazonă şi acidul R, prin diazotare. Reactivul se solubilizează în apă : acetonă, în raport volumetric de 1:1, prin încălzire pe baie de apă.

Determinările spectrometrice au fost efectuate la următoarele aparate: spectrometru Specord UV-Vis, spectrometru Spekol-Carl Zeiss Jena. Măsurătorile de *p*H s-au efectuat la un *p*H-metru MV-84. S-au folosit soluţii de reactiv R_I de concentraţii 10^{-3}—10^{-4}M, soluţii de acetat de zinc de concentraţii 10^{-3} — 10^{-4} M, soluţie alcoolică de 2,2'-dipiridil şi 1,10-fenantrolină de concentraţie 1%, 10^{-3} şi 10^{-4} M şi soluţii tampon acid acetic—acetat de sodiu sau fosfat biacid de potasiu—borax cu diferite valori de *p*H. Cloroformul folosit ca extractant s-a purificat prin distilare.

I. STUDIUL SPECTROMETRIC AL REACŢIEI ZINCULUI ÎN SISTEMUL TERNAR Zn^{2+} — 2,2'-DIPIRIDIL—R_I

A. Influenţa *p*H asupra formării complexului ternar

În figura 1 este reprezentată influenţa *p*H asupra absorbţiei optice a complexului ternar Zn^{2+} — L_I — R_I. Absorbanţa are valoare aproximativ constantă în intervalul de *p*H = 6—9 şi valoarea maximă în domeniul de *p*H = 9,8—10,30. Pentru obţinerea curbei din figura 1, în pîlnii de separare de 50 ml, s-au pipetat: 1,50 ml soluţie acetat de zinc de concentraţie 10^{-4} M, 0,50 ml soluţie 2,2'-dipiridil de concentraţie 1%, 3,50 ml soluţie tampon de diverse *p*H-uri, 0,5 ml soluţie reactiv R de concentraţie 10^{-3} M şi 5 ml cloroform. După agitarea soluţiilor tip de 1 min, s-a determinat absorbanţa faţă de probe martor. Determinările s-au făcut la lungimea de undă de 420 nm, în prezenţă de soluţie tampon fosfat biacid de potasiu — borax cu *p*H = 10,10.

Dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU şi dr. chim. NINA DUMITRESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

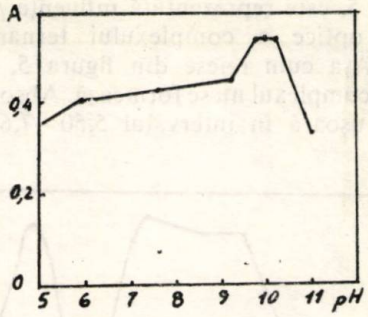


Fig. 1. Influenţa *p*H, asupra absorbţiei optice a complexului ternar Zn^{2+} — 2,2′-dipiridil — R_I.

B. Dependenţa absorbţiei optice de lungimea de undă

În figura 2 sînt reprezentate spectrele de absorbţie ale complexului ternar Zn^{2+} — 2,2'-dipiridil-reactiv R, faţă de soluţia martor (curba *a*) şi ale reactivului faţă de cloroform (curba *b*). Din figură se observă existenţa a două maxime de absorbţie la 360 nm şi 415 nm. Pentru obţinerea spectrului complexului ternar Zn^{2+} — 2,2'-dipiridil-reactiv R, într-o pîlnie de separare, s-au pipetat 2 ml soluţie acetat de zinc de concentraţie 10^{-4} M, 0,50 ml soluţie 2,2'-dipiridil de concentraţie 1%, 3,50 ml soluţie tampon cu *p*H = 10,10 şi 0,5 ml reactiv R de concentraţie 10^{-3} M. Proba s-a extras în 5 ml cloroform. Se agită 1 min şi se determină absorbanţa faţă de o probă martor, preparată în acelaşi mod, dar fără zinc. Spectrul reactivului se determină faţă de cloroform. Extracţia reactivului se face la aceeaşi valoare de *p*H a soluţiei apoase.

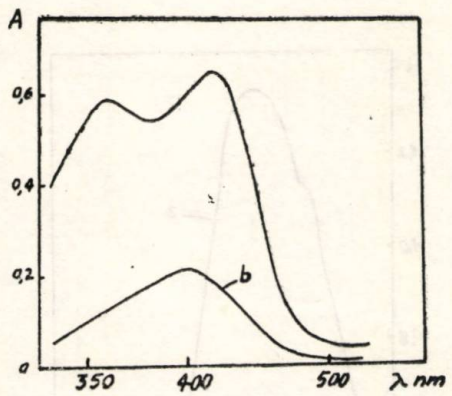


Fig. 2. Dependenţa absorbţiei optice de lungimea de undă pentru complexul ternar Zn^{2+} — 2,2′-dipiridil — R_I:
a — spectrul complexului; *b* — spectrul reactivului.

C. Variaţia absorbţiei optice în funcţie de concentraţia ionului de zinc

Pentru verificarea legii Lambert-Beer, determinările spectrometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 415 şi 430 nm şi la *p*H = 10,10. Pentru trasarea curbei de etalonare, s-au folosit cantităţi variabile din soluţia de zinc de concentraţie 10^{-4} M, 3,50 ml soluţie tampon cu *p*H = 10,10, 0,5 ml soluţie 2,2′-dipiridil de concentraţie 1%, 0,5 ml soluţie reactiv R de concentraţie 10^{-3} M şi 5 ml cloroform. Valorile absorbanţelor s-au citit faţă de soluţii martor. Probele s-au agitat 1 min şi s-a determinat absorbanţa după 5 min. Absorbţia optică este direct proporţională cu concentraţia, în intervalul 0,32—3,18 μg Zn^{2+}/ml. Valoarea coeficientului molar de absorbţie este $\varepsilon_M^{430} = 11\,500\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, iar la 415 nm este $\varepsilon_M^{415} = 16\,000\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Pentru trasarea dreptei de etalonare $y = a + bx$ (unde y = absorbanţa; a = ordonata la origine; b = panta dreptei; x = concentraţia elementului studiat), s-au introdus în calculator concentraţiile şi valorile absorbanţelor corespunzătoare. Concentraţiile elementului studiat s-au situat în domeniul în care s-a verificat legea Lambert-Beer. Calculatorul a fost programat pentru a determina următoarele valori: a; b; s_a; s_b şi r (unde s_a = abaterea standard pentru a, s_b = abaterea standard pentru b, r = coeficientul de corelaţie). La lungimea de undă de 430 nm, s-a obţinut următoarea ecuaţie a dreptei pentru care legea Lambert-Beer s-a respectat:

$$y = -3{,}18 \cdot 10^{-3} + 0{,}1929x$$

şi valorile: $s_a = 6{,}05 \cdot 10^{-3}$; $s_b = 3{,}10 \cdot 10^{-3}$; $r = 0{,}9994$, iar la maximul de absorbţie (λ = 415 nm), ecuaţia dreptei de etalonare devine:

$$y = -2{,}50 \cdot 10^{-3} + 0{,}2547\,x$$

$$s_a = 9{,}31 \cdot 10^{-3}; \qquad s_b = 5{,}82 \cdot 10^{-3}; \qquad r = 0{,}9992$$

D. Determinarea compoziţiei sistemului ternar Zn^{2+}, — 2,2′-dipiridil — reactiv R_I

Compoziţia complexului Zn^{2+}—2,2'-dipiridil—reactiv R_I a fost determinată cu ajutorul metodei seriilor izomolare a lui Job, menţinînd, constant şi în exces, unul din liganzi. Pentru determinări s-a lucrat cu soluţii izomolare de zinc şi reactiv R_I de concentraţie 10^{-3} M, 2,2'-dipiridil 1% şi soluţie tampon cu *p*H = 10,10. Absorbţiile optice s-au citit la lungimea de undă de 435 nm. La volume variabile de Zn^{2+} cuprinse între 0,10—0,90 ml se adaugă reactiv, astfel încît suma volumelor să fie 1 ml. Se adaugă, apoi, 1 ml soluţie 2,2'-dipiridil de concentraţie 1%, 3,50 ml soluţie tampon şi 5 ml cloroform. Probele s-au agitat timp de un minut şi, după separarea fazelor, s-au citit absorbanţele faţă de solţii martor preparate asemănător, dar fără zinc. La martori se adaugă apă distilată în volume corespunzătoare soluţiilor de zinc (0,10—0,90 ml) pentru a avea, atît la martori, cît şi la probe, acelaşi volum apos. Raportul de combinare Zn^{2+} : reactiv R_I este egal cu 1:1 (fig. 3).

Pentru determinarea raportului de combinare Zn^{2+} —2,2'-dipiridil, s-a folosit metoda raportului molar al lui Yoe-Jones [10]. S-au luat 0,30 ml soluţie de Zn^{2+} de concentraţie 10^{-3} M, la care s-au adăugat volume variabile dintr-o soluţie de 2,2'-dipiridil de concentraţie 10^{-3} M, volumele fiind cuprinse între 0,10 şi 1,00 ml. S-a adăugat o cantitate constantă şi în exces de R_I (1 ml soluţie de concentraţie 10^{-3} M), 3,50 ml tampon cu *p*H = 10,10 şi 5 ml cloroform. Valorile absorbţiilor optice s-au citit, după agitare, faţă de soluţii martor care nu conţin zinc, dar conţin volume corespunzătoare de apă

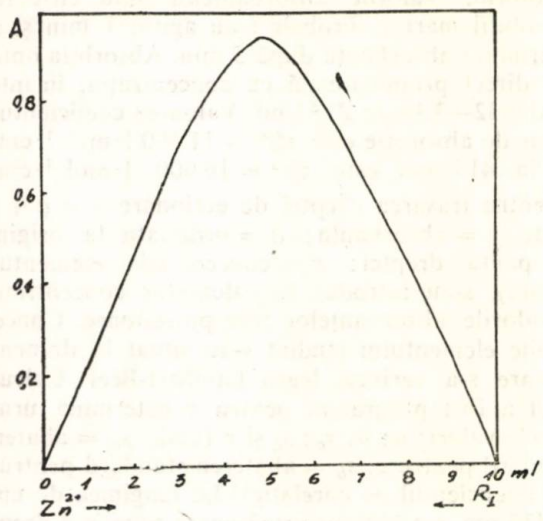


Fig. 3. Metoda variațiilor continue a lui Job pentru soluții izomolare de zinc și reactiv R_I, în exces de 2,2'-dipiridil: $C_{Zn^{2+}} = 10^{-3}$ M; $C_{R_I} = 10^{-3}$ M; $C_{L_I} = 1\%$.

distilată, pentru a avea același volum apos ca și probele de determinat. Raportul de combinare Zn^{2+} : 2,2'-dipiridil este 1:2 (figura 4).

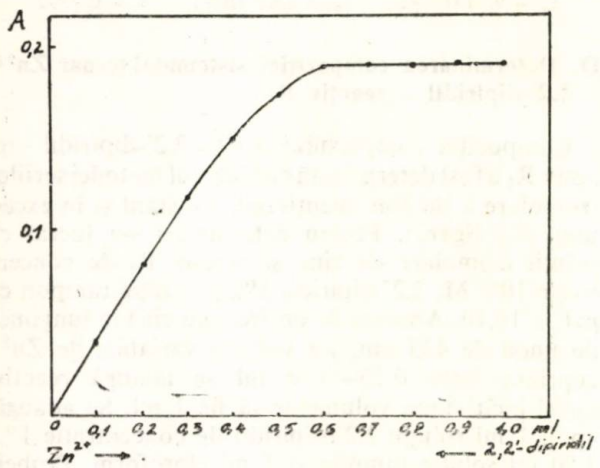


Fig. 4. Metoda raportului molar pentru soluții izomolare de zinc și 2,2'-dipiridil:
Volumul de zinc — 0,3 ml.

II. STUDIUL SPECTROMETRIC AL REACȚIEI ZINCULUI ÎN SISTEMUL TERNAR Zn^{2+} — 1,10 - FENANTROLINĂ — R_I

A. Influența *p*H asupra formării complexului ternar

În vederea studierii influenței *p*H asupra variației absorbției optice, în pîlnii de separare de 50 ml s-au pipetat: 2 ml soluție acetat de zinc de concentrație 10^{-4} M, 0,50 ml 1,10-fenantrolină de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon de diferite *p*H-uri, 0,50 ml soluție reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M. Volumul fazei apoase s-a adus la 10 ml cu apă distilată. Extracția s-a realizat în 5 ml cloroform, după o agitare de 1 min. Valorile absorbțiilor optice s-au citit la lungimea de undă de 445 nm, în cuve de 1 cm.

În figura 5, este reprezentată influența *p*H asupra absorbției optice a complexului ternar Zn^{2+} — L_{II} — R_I. Așa cum reiese din figura 5, la valori ale *p*H < 3, complexul nu se formează. Absorbanța are o creștere ușoară în intervalul 5,50—7,60, apoi o

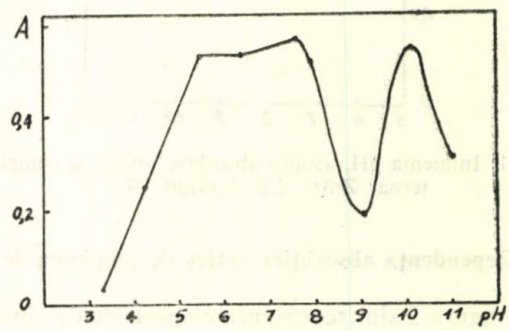


Fig. 5. Influența *p*H asupra absorbției optice în sistemul Zn^{2+}—1,10-fenantrolină—R_I.

valoare minimă la *p*H = 9,10 și, din nou, o creștere la *p*H = 10,10. S-a lucrat la valori ale *p*H de 7,60 și 10,10 la care absorbanța este maximă.

B. Studiul spectrometric al sistemului ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — R_I, la *p*H = 7,60

a. Dependența absorbției optice de lungimea de undă

În figura 6, este reprezentat spectrul de absorbție al complexului ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină —R_I la *p*H = 7,60 față de soluția martor (curba *a*) și spectrul reactivului la același *p*H față de cloroform

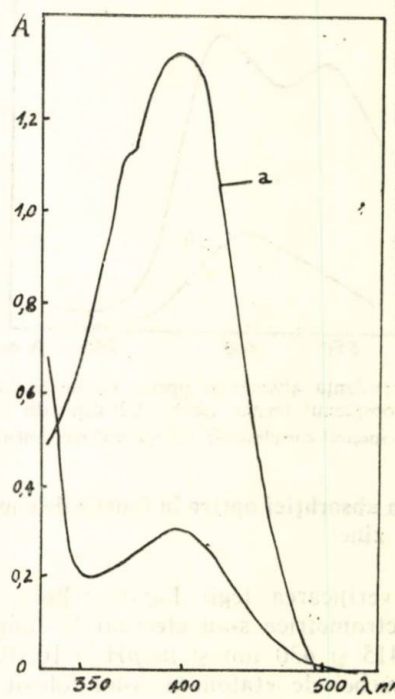


Fig. 6. Dependența absorbției optice de lungimea de undă pentru complexul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină—R_I la *p*H = 7,60:
a — spectrul complexului; *b* — spectrul reactivului.

(curba *b*). Maximul de absorbție al complexului ternar este situat la lungimea de undă de 400 nm. Pentru a obține spectrul complexului ternar Zn^{2+}-1,10-fenantrolină — R_I, într-o pîlnie de separare s-au pipetat: 1,50 ml soluție acetat de zinc de concentrație 10^{-4} M, 0,50 ml soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu *p*H = 7,6, 0,50 ml soluție reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M și 5 ml cloroform. Volumul soluției apoase a fost adus la 10 ml cu apă distilată. Proba și soluția martor se prepară în mod asemănător, dar martorul nu conține zinc. La *p*H = 7,6, reactivul se extrage și el în cloroform, însă absorbanța la maximul de absorbție este mult mai mică decît a complexului.

b. Variația absorbției optice în funcție de concentrația ionului de zinc

Verificarea legii Lambert-Beer, s-a efectuat la lungimile de undă de 400 nm și 445 nm în prezență de soluție tampon cu *p*H = 7,60. Pentru trasarea curbelor de etalonare, s-au luat, în pîlnii de separare, cantități variabile din soluția ce conține ioni de zinc de concentrație 10^{-4} M, la care s-au adăugat 4 ml soluție tampon cu *p*H = 7,60, 0,50 ml soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 1%, 1 ml soluție reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M și 5 ml cloroform. Absorbțiile optice s-au citit în prezență de soluții martor. Determinările s-au făcut în cuve de 1 cm. Probele s-au agitat 1 min și s-a determinat absorbanța după 5 min. Absorbanța variază proporțional, în funcție de concentrație, în intervalul 0,32—3,26 μg Zn^{2+}/ml.

Valoarea coeficientului molar de absorbție ε_M^{445} = = 13000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, iar la 400 nm, ε_M^{400} = 45 700 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Ecuația dreptei de etalonare la lungimea de undă de 400 nm s-a găsit:

$$y = -3{,}34 \cdot 10^{-4} + 0{,}6858\,x$$

$$s_a = 1{,}49 \cdot 10^{-2}; \quad s_b = 0{,}01; \quad r = 0{,}9994,$$

iar pentru λ = 445 nm, ecuația dreptei de calibrare este:

$$y = -4{,}32 \cdot 10^{-3} + 0{,}2401\,x$$

$$s_a = 3{,}36 \cdot 10^{-3}; \quad s_b = 1{,}70 \cdot 10^{-3}; \quad r = 0{,}9998$$

c. Determinarea compoziției sistemului ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — reactiv R_I la pH = 7,60

Compoziția complexului Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — reactiv R_I a fost determinată prin metoda seriilor izomolare a lui Job, aplicată la sisteme ternare, menținînd constant și în exces unul dintre liganzi și prin metoda raportului molar a lui Yoe-Jones. În primul caz, s-a lucrat cu soluții izomolare de zinc și reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M, 1,10-fenantrolină 1% și soluție tampon cu *p*H = 7,60. La volume variabile de zinc cuprinse între 0,10—0,90 ml, se adaugă reactiv R_I, astfel încît suma volumelor să fie 1 ml. Se adaugă, apoi, 0,50 ml 1,10-fenantrolină de concentrație 1%, 3,50 ml soluție tampon și 5 ml cloroform. Probele s-au agitat 1 min și, după separarea fazelor, s-au citit absorbanțele la lungimea de undă de 445 nm, față de soluții martor. La soluțiile martor, se adaugă apă distilată în volume corespunzătoare soluțiilor de ioni de zinc (0,10—0,90 ml), pentru a avea același volum apos ca și probele. Raportul de combinare Zn^{2+} : reactiv R_I este 1:2. Același raport s-a găsit și prin metoda Yoe-Jones.

Raportul de combinare Zn^{2+}:1,10-fenantrolină, în sistemul ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — R_I, la *p*H = 7,6 este egal cu 1:1 și a fost determinat prin metoda seriilor izomolare a lui Job.

Complexul ternar Zn^{2+}:1,10-fenantrolină:R_I are raportul de combinare 1:1:2, la valoarea *p*H-ului egală cu 7,60.

C. Studiul spectrometric al sistemului ternar Zn^{2+}, — 1,10-fenantrolină — R_I, la *p*H = 10,10

a. Dependența absorbției optice de lungimea de undă

În figura 7 este reprezentat spectrul de absorbție a complexului ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — R_I la *p*H = 10,10 (curba *a*) și al reactivului (curba *b*).

Din figura 7, se observă existența a două maxime de absorbție situate la lungimile de undă de 360 nm și 415 nm. Aceste maxime sînt situate la lungimi de undă diferite, comparativ cu spectrul din figura 6

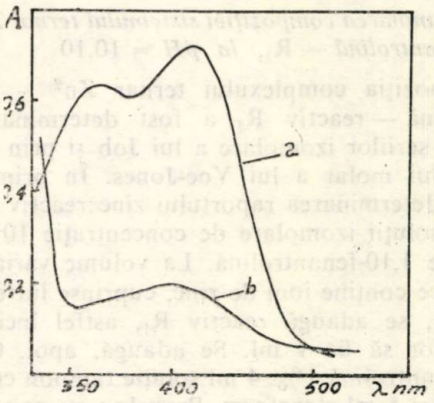


Fig. 7. Dependența absorbției optice de lungimea de undă pentru complexul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină—R_I, la *p*H = 10,10:

a — spectrul complexului ternar; *b* — spectrul reactivului.

realizat la *p*H = 7,60, ceea ce presupune existența unei combinații complexe diferite ca formulă structurală.

Pentru a obține spectrul complexului ternar, s-au pipetat într-o pîlnie de separare: 2 ml soluție acetat de zinc de concentrație 10^{-4} M, 0,50 ml soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 1%, 4 ml soluție tampon fosfat biacid de potasiu—borax cu *p*H = 10,10, 0,50 ml soluție reactiv R_I de concentrație 10^{-3} M și 5 ml cloroform. Volumul soluției apoase a fost adus la 10 ml cu apă distilată și s-a lucrat în prezență de probă martor. Pentru înregistrări, s-au folosit cuve de 1 cm.

b. Variația absorbției optice în funcție de concentrația ionului de zinc

Verificarea legii Lambert-Beer s-a făcut la două lungimi de undă și anume, 410 și 430 nm, în prezență de soluție tampon cu *p*H = 10,10. Absorbanța

variază proporţional cu concentraţia în intervalul 0,32—3,20 μg Zn^{2+}/ml. La trasarea curbelor de etalonare, s-au folosit cantităţi variabile din soluţia de ioni de zinc de concentraţie 10^{-4} M, 4 ml soluţie tampon cu *p*H = 10,10, 0,50 ml soluţie 1,10-fenantrolină de concentraţie 1%, 0,50 ml reactiv R_I de concentraţie 10^{-3} M şi 5 ml cloroform. Absorbanţele se citesc în prezenţă de soluţie martor, folosind cuve de 1 cm. Probele s-au agitat 1 min şi s-au citit după 5 min.

Valoarea coeficientului molar de absorbţie $\varepsilon_M^{415} = 18\,200\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Comparativ cu valoarea coeficientului molar al aceluiaşi sistem la *p*H = 7,60, se constată în acest caz o micşorare a sensibilităţii. Se recomandă, deci, să se lucreze la *p*H = 7,60.

La maximul de absorbţie (λ = 415 nm), ecuţia dreptei de etalonare s-a găsit:

$$y = 1{,}34 \cdot 10^{-2} + 0{,}2729x$$

$$s_a = 3{,}87 \cdot 10^{-3}; \quad s_b = 1{,}97 \cdot 10^{-3}; \quad r = 0{,}9998;$$

iar la lungimea de undă de 440 nm, s-a obţinut următoarea ecuaţie a dreptei pentru care concentraţia zincului este direct proporţională cu absorbanţa:

$$y = 8{,}80 \cdot 10^{-3} + 0{,}2088x$$

$$s_a = 3{,}28 \cdot 10^{-3}; \quad s_b = 1{,}67 \cdot 10^{-3}; \quad r = 0{,}9998.$$

c. Determinarea compoziţiei sistemului ternar Zn^{2+} — 1,10-*fenantrolină* — R_I, *la p*H = 10,10

Compoziţia complexului ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — reactiv R_I a fost determinată prin metoda seriilor izomolare a lui Job şi prin metoda raportului molar a lui Yoe-Jones. În primul caz, pentru determinarea raportului zinc:reactiv R_I s-au folosit soluţii izomolare de concentraţie 10^{-3} M în exces de 1,10-fenantrolină. La volume variabile de soluţie ce conţine ioni de zinc, cuprinse între 0,10—0,90 ml, se adaugă reactiv R_I, astfel încît suma volumelor să fie 1 ml. Se adaugă, apoi, 0,50 ml 1,10-fenantrolină 1%, 4 ml soluţie tampon cu *p*H = = 10,10 şi 5 ml cloroform. Probele s-au agitat 1 min şi, după separarea fazelor, s-au citit absorbanţele la lungimea de undă de 435 nm, faţă de soluţii martor, utilizînd cuve de 1 cm.

Raportul de combinare Zn^{2+}:reactiv R_I = 1:1 este dferit de raportul de combinare obţinut la *p*H = 7,6.

Raportul de combinare Zn^{2+}:1,10-fenantrolină s-a determinat prin metoda Yoe-Jones şi s-a găsit 1:2, de asemenea diferit de raportul aceluiaşi sistem ternar obţinut la *p*H = 7,60.

Complexul ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — R_I are, la *p*H = 10,10, raportul de combinare 1:2:1.

d. Studiul interferenţei diferiţilor ioni

S-a studiat interferenţa ionilor: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} atît la *p*H = 7,6, cît şi la *p*H = = 10,10. S-a constatat, în ambele situaţii, că, în determinări, interferă ionii care formează cu 1,10-fenantrolina combinaţii complexe. Nu interferă ionii Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}.

III. DATE COMPARATIVE PENTRU SISTEMELE STUDIATE

Datele cele mai importante, privind studiul sistemelor ternare ale zincului cu reactivul R_I în prezenţa liganzilor 2,2'-dipiridil (L_I) sau 1,10-fenantrolină (L_{II}), sînt trecute în tabelul 1.

Tabelul 1

Sistemul nr.	Ligandul L	*p*H	λ_{max}, nm	Domeniul de concentraţie, μg Zn^{2+}/ml	$\varepsilon_{max.}$, M	Raport de combinare, Zn:L:R
I	L_I	10,10	415	0,32—3,18	16,000	1:2:1
II	L_{II}	7,60	400	0,32—3,18	45.700	1:1:2
II	L_{II}	10,10	415	0,32—3,18	18.200	1:2:1

Din datele prezentate în tabelul 1, se pot desprinde următoarele concluzii:

Complecşii ternari ai zincului cu reactivul R_I şi liganzii L_I sau L_{II} se formează în mediu bazic.

Lungimile de undă ale maximelor de absorbţie în sistemele ternare I şi II sînt apropiate. Complecşii formaţi au culoare galbenă şi absorb în domeniul ultraviolet apropiat şi vizibil.

Legea Lambert-Beer este verificată în ambele sisteme într-un domeniu larg de concentraţii.

Făcînd o comparaţie între sistemele I şi II se constată o sensibilitate mai mare în sistemul II, sistem în care s-a folosit 1,10-fenantrolina ca cel de-al doilea ligand.

În sistemul Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — R_I, cea mai bună sensibilitate se obţine la *p*H = 7,60.

În ambele sisteme, la *p*H = 10,10, se obţine acelaşi raport de combinare 1:2:1, diferit de raportul de combinare de la *p*H = 7,60, în cazul sistemului II.

Sistemul ternar II a fost aplicat la determinarea zincului din aliaje.

Bibliografie

1. TANANAIKO, M. M. şi BILENKO, N. S., Zh. Anal. Khim., **30**, 1975, p. 689.
2. TANANAIKO, M. M. şi BILENKO, N. S., Zavod. Lab., **42**, 1976, p. 1161.
3. SESTIDESIATNAIA, N. L., VORONICI, O. G. şi MOTILI, V. A., Zh. Anal. Khim., **32**, 1977, p. 260.
4. POPA, Gr. şi DUMITRESCU, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 5, 1977, p. 486.
5. POPA, Gr. şi DUMITRESCU, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 4, 1978. p. 342.
6. STOLIAROV, K. P. şi FRIULINA, V. V., Zh. Anal. Khim., **33**, 1978, p. 2102.
7. SESTIDESIATNAIA, N. L., MILIAEVA, N. M. şi VORONICI, O. G., Zh. Anal., Khim., **34**, 1979, p. 94.
8. KOLOMIEŢ, L. L. şi PIANITKII, I. V., Zh. Anal. Khim., **35**, 1980, p. 633.
9. HOSHI, S., INONE, S. şi MATSUBARA, M., Bunseki Kagaku, 34, 1985, p. 549.
10. YOE, J. H. şi JONES, A. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 1944, p. 111.

Intrat în redacţie: 14.X.1988

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Situația conjuncturală a metanolului pe plan mondial

Anul 1988 a fost un an deosebit pentru industria metanolului. Prețurile au crescut la un nivel neașteptat de înalt, producția a scăzut. Principalele motive pentru care producția s-a micșorat, au fost opririle instalațiilor datorită unor venituri mici cîțiva ani în urmă și a unor probleme de funcționare pe plan mondial (în special micșorarea producției pe termen lung la instalații foarte mari de metanol din Texas). Din cauza prețurilor mari din ultimul an (60 ¢ sau mai mult per galon) mulți producători de resurse primare și acționari din întreaga lume, consideră încă o dată producția de metanol ca o „unealtă de investiții". În S.U.A. și în alte țări se prevede încurajarea producătorilor de resurse să fabrice metanol pentru utilizare drept „combustibil pur". Problema cea mai importantă pentru utilizarea metanolului drept combustibil în prezent este valoarea energetică scăzută în comparație cu cea a combustibililor tradiționali. Prin urmare, pînă cînd va crește mult prețul țițeiului și al combustibililor tradiționali, față de nivelul actual, metanolul nu va reuși să devină competitiv cu combustibilii tradiționali din motive economice.

De asemenea, un sistem de distribuție a metanolului drept combustibil reprezintă o altă constrîngere serioasă la nivel național. Cererea de metanol se prevede să crească cu aproximativ 5—6% pe an pînă în anul 1992 atît pentru producerea diverselor produse chimice, cît și drept solvent. Aceasta este echivalent cu una sau mai multe instalații pe an. Actualul surplus de metanol se datorește în special creșterii prețului în 1988. Aceasta a condus la repunerea în funcțiune a multor instalații existente, oprite și reînceperea activității în instalațiile părăsite. Se va produce astfel un surplus de ~2,5 mil. t la costuri mai reduse. Această cantitate suplimentară va ajunge la maximum în 1990. Cînd capacitatea suplimentară va fi absorbită, balanța cerere / ofertă va fi echilibrată și vor fi necesare noi instalații la scară mondială, la mijlocul următoarei decade și poate una sau două înainte de 1993, pentru a ține pasul extinderii cererii de metanol pentru utilizări convenționale. Posibilitatea utilizării metanolului drept combustibil pentru motoare este o altă problemă.

Principalul motiv pentru actualul interes în domeniul utilizării metanolului drept carburant este posibilitatea mică de formare a ozonului față de benzină. Însă pentru a aprecia beneficiile realizate referitoare la prezența ozonului în orice combustibil, este necesar să se cunoască atît cantitatea cît și natura emisiilor legate cu utilizarea acestuia. Aceasta nu se poate realiza prin simpla măsurare a emisiilor testîndu-se cîteva vehicule și comparînd rezultate pe un model.

Însă cele cîteva vehicule testate tind să primească o întreținere mai bună decît media automobilelor și nu sînt testate pe mulți kilometri. Controlul emisiilor vehiculelor se degradează cu creșterea numărului de kilometri. Un alt motiv major în alegerea metanolului drept combustibil este pericolul în ceea ce privește utilizarea sa. S-a constatat că metanolul pune probleme serioase în ceea ce privește inflamabilitatea.

Un alt factor legat de siguranța în utilizare se referă la proprietățile toxice ale metanolului. Ingerarea accidentală a metanolului poate să pună probleme mult mai grave decît la folosirea benzinei în special din cauza lipsei de culoare și miros a metanolului, solubilității sale în apă și a confuziei cu alcoolul etilic. Spre deosebire de benzină care poate să fie în general înghițită (în cantitate mică) fără efect toxic, metanolul, datorită solubilității sale în apă va fi rapid absorbit și metabolizat. Metanolul poate de asemenea fi absorbit prin piele și este o otravă cumulativă. Pentru aceasta se recomandă luarea de măsuri ca de exemplu: conteinere rezistente și dispozitive pentru prevenirea sifonării combustibilului; etichetarea și alte măsuri sînt necesare pentru a preveni expunerea extensivă față de metanolul combustibil.

Utilizarea alternativă a metanolului și a benzinei nu se prevede să se dezvolte doarece înseamnă masive schimbări în infrastructura de distribuție a combustibilului și în practicile de manipulare a combustibililor. Investigațiile complete legate de implicațiile asupra sănătății și securității sînt absolut necesare pentru asigurarea riscului cel mai mic la tranziția la noul combustibil.

În tabelul 1 se prezintă balanța cerere/ofertă de metanol pe plan mondial.

Tabelul 1

EVOLUȚIA ȘI PERSPECTIVELE CERERII ȘI A OFERTEI DE METANOL PE PLAN MONDIAL, mii t

	1988 *	1989 *	1990 **	1991 **	1992 **
Cererea					
Formaldehidă	6 679	6 929	7 177	7 394	7 607
D M T	590	627	637	641	648
Acid acetic	1 084	1 259	1 426	1 558	1 613
M T B E	2 092	2 464	2 723	3 016	3 416
Metacrilat de metil	457	458	475	477	489
Benzină/ combustibil	141	122	80	90	100
Solvenți	1 598	1 673	1 720	1 760	1 815
Alte utilizări	4 424	4 520	4 695	4 958	5 088
Țări necuprinse în tabel	230	240	245	250	255
Total cerere	17 295	10 292	19 178	20 154	21 031
Capacitatea nominală	20 499	21 985	22 795	22 883	22 983
Capacitate 90%	18 449	19 787	20 516	20 595	20 685
Utilizarea % a cap. nominale	84%	83%	84%	88%	92 %
Utilizarea % a cap. 90%	94%	92%	93%	98%	102 %

* Apreciere; ** Perspective.

Hydrocarbon Processing, nr. 9, 1989, p. 29.

L.P.

Consumul de azotat de amoniu și uree în Europa de vest

Dintre îngrășămintele simple cu azot, azotatul de amoniu este predominant în Europa de vest deși participarea acestuia la total îngrășăminte cu azot a scăzut de la 46% la începutul anilor '80 la 44% în 1987. Micșorarea participării azotatului de amoniu a fost însoțită de creșterea participării ureei, de la 11% în 1983 la 14% în 1987. Participarea atît a azotatului de amoniu, cît și a ureei nu a fost însă uniformă pe toate piețele Europei de vest. Este diferență mare între utilizarea acestor două sortimente în zona din nord și cea din sud. În Marea Britanie și în Franța de exemplu, azotatul de amoniu își menține predominanța în timp ce ureea este predominantă în țările din sud, în special în Turcia, Spania și Italia.

Însă, chiar în țările mari producătoare și consumatoare de azotat de amoniu, ureea a cîștigat treptat o poziție pe piață.

Franţa, R. F. Germania şi Marea Britanie au consumul cel mai mare de azotat de amoniu, Franţa fiind chiar cel mai mare consumator de îngrăşăminte cu azot din Europa de vest. În Franţa, consumul de uree a crescut cu 74 mii t N sau 21% din 1982 în comparaţie cu creşterea de 159 mii t N sau 17% a azotatului de amoniu (inclusiv CAN). Diferenţa a fost mai mare în Marea Britanie, unde, în perioada 1982—1987, consumul de uree a crescut de cinci ori cu 101000 t N, în timp ce consumul de azotat de amoniu s-a micşorat cu 76 000 N sau 9%.

Tabelul 1

CONSUMUL DE AZOTAT DE AMONIU ŞI CAN ÎN PRINCIPALELE ŢĂRI DIN EUROPA DE VEST, mii t N

Ţara	1983	1985	1987
Total din care:	4 920,8	5 127,8	5 116,6
R. F. Germania	916,8	980,1	1 056,3
Franţa	986,9	1 045,2	1 095,6
Olanda	402,5	415,4	308,6
Marea Britanie	872,0	840,0	793,0

Creşterea din ultimii ani a consumului de uree în ţările nordice s-a datorat, în special, următorilor doi factori: disponibilitate şi cost. Disponibilitatea de uree a crescut mult pe la mijlocul anilor '80 datorită rapidei extinderi a producţiei de uree în Uniunea Sovietică care a fost, în cea mai mare parte, destinată exportului. În cinci ani, între 1982 şi 1987, producţia de uree a crescut pe plan mondial, cu 9,5 mil. t N sau 44%, cu o creştere de 1,5 mil. t numai în Uniunea Sovietică. Prin urmare, comerţul internaţional cu uree a crescut cu 3,3 mil. t N cu aportul U.R.S.S. de 1 mil. t. N. Acest surplus important de uree şi-a găsit repede pieţe în Asia, în special în China şi India. Însă cererea acestor doi cumpărători, în special în anul 1986, a scăzut foarte mult şi s-a produs o suprasaturare pe piaţa mondială. Efectul acestei descreşteri a cererii s-a reflectat şi la preţuri. Astfel, în perioada ianuarie-decembrie 1986 preţul ureei (exclusiv din ţările est-europene a scăzut de la 90 $/t f.o.b. în vrac la 65 $/t pe aceeaşi bază. făcînd-o competitivă cu azotatul de amoniu. De exemplu, ureea a fost disponibilă pentru livrare în saci în Marea Britanie, la aproximativ 100 £/t, în comparaţie cu preţul de 116—118 £/t pentru azotatul de amoniu, pe aceeaşi bază. În urma scăderii preţului ureei, importurile au crescut ajungînd în 1986 la 1,1 mil. t N, dublu faţă de anul anterior. Producătorii de azotat de amoniu, au început atunci să reducă preţurile.

Îm Marea Britanie, de exemplu, preţul de livrare al azotatului de amoniu a scăzut la 90—95 £/t în august 1986. Pînă în 1986, preţul azotatului de amoniu era, în general, stabil datorită faptului că acest produs, spre deosebire de uree, nu este intens comercializat pe pieţele internaţionale. Importul de uree a continuat să crească în Europa de vest în anul 1987 pentru a ajunge la 1,3 mil. t N. În afară de scăderea preţului, au mai fost şi alţi factori care au contribuit la mărirea cererii pentru acest produs. Mult timp s-a ştiut că azotatul de amoniu este mai eficient decît ureea în zonele cu climat temperat din nordul Europei. Această teorie s-a schimbat treptat în urma cercetărilor care au arătat că ureea în general este mai eficientă decît azotatul de amoniu pentru solurile dense din zonele fără carbonat de calciu în timp ce azotatul de amoniu este eficient în cazul solurilor nisipoase sau al solurilor cu conţinut înalt de carbonat de calciu. Uşurinţa cu care ureea poate fi manipulată şi depozitată este un alt factor care contribuie la creşterea consumului său.

Astfel, transportul ureei este mult mai economic datorită conţinutului înalt de substanţă activă (46%) în comparaţie cu azotatul de amoniu (33,5%) şi CAN (26—27%). De asemenea, gradul de aglomerare al ureei este mai scăzut decît al azotatului de amoniu. Datorită calităţii explozive a azotatului de amoniu pur, acesta este interzis în diferite ţări din Europa de vest, în special în R. F. Germania şi Irlanda. Combinaţia azotatului de amoniu cu calciu pentru a forma CAN a rezolvat în mare măsură această problemă, însă conţinutul nutritiv este scăzut (26—27% N).

În Anglia, firma Kemira a lansat recent un nou sortiment de azotat de amoniu peletizat cu conţinut 34,5%. După 1987, situaţia conjuncturală în Europa de vest a început să se schimbe. Marea Britanie, de exemplu, a micşorat importul de uree în 1988 trecînd de la 150 mii t N în 1987 la 130 mii t N în 1988. Consumul de uree în Europa de vest în 1987/88 a rămas stabil la 1,5 mil. t N, în urma creşterii rapide din 1985/86 şi 1986/87. Existenţa datoriilor şi a preţurilor fixe pentru ureea din import au contribuit la micşorarea importului în Europa de vest însă aceasta s-ar putea datora în parte şi schimbării condiţiilor pe pieţele ureei în perioada 1987—1989. În perioada de la sfîrşitul anului 1987 pînă în primăvara lui 1989, s-a remarcat o îmbunătăţire neîntreruptă a preţurilor internaţionale ale ureei care au crescut la ~ 125—130 $/t f.o.b. în vrac în primăvara anului 1989, dublu faţă de nivelul cel mai scăzut, din 1986. Cererea puternică a Chinei în timpul anului 1987 şi 1988 şi importul mărit spre Statele Unite în timpul anului 1988/89 însoţite de micşorarea ritmului de creştere a exportului din Uniunea Sovietică, sînt factorii principali care au contribuit la îmbunătăţirea situaţiei preţului ureei. Preţurile mari ale ureei au făcut-o puţin competitivă cu azotatul de amoniu, în termeni de costuri. În Anglia de exemplu preţul azotatului de amoniu a fost, în iunie 1989, de ~ 123—128 £/t în saci livraţi la fermă, care arată stabilitatea relativă a preţurilor acestui produs. Însă, după cum s-a mai menţionat, pieţele internaţionale ale ureei sînt predispuse la fluctuaţii şi anul 1989 se pare că va fi un an cu creşteri şi scăderi semnificative, deoarece importurile Chinei se apreciază că se vor micşora mult şi de asemenea, cererea Statelor Unite.

Cu toată micşorarea ritmului de creştere a consumului de uree în Europa de vest din ultimii ani, consumul va continua să crească în viitorul apropiat şi s-ar putea să depăşească ritmul de creştere al consumului de azotat de amoniu. Aceasta se va datora măririi cererii de uree în zona mediteraneană unde aceasta este principalul îngrăşămînt simplu cu azot folosit.

În Italia, consumul de uree este, la mare distanţă, cel mai mare din Europa de vest şi anume 430,5 mii t N în 1987.

Tabelul 2

PRODUCŢIA ŞI CONSUMUL DE UREE ÎN PRINCIPALELE ŢĂRI PRODUCĂTOARE DIN EUROPA DE VEST, mii t N

Ţara	1983	1985	1987
Producţia totală, din care:	1 894,0	1 819,0	1 895,0
Italia	411,9	503,0	528,3
Olanda	495,8	380,0	453,7
Spania	204,6	227,5	232,9
Turcia	215,2	148,2	228,1
Consumul total din care:	1 161,0	1 341,0	1 582,0
Italia	370,3	420,2	430,5
Franţa	191,3	221,1	260,6
Spania	149,2	182,9	250,2
Turcia	212,3	188,2	249,9

Din 1983 pînă în 1987 consumul de uree, în Italia, a crescut cu 60 mii t N sau 16%, participarea la consumul total de îngrăşăminte cu azot crescînd în timp ce cea a azotatului de amoniu s-a micşorat. În 1987, de exemplu, consumul de uree a însumat 41% din total în comparaţie cu 20% azotat

de amoniu și CAN. Spania și Turcia sînt alte țări mari consumatoare de uree în sudul Europei de vest cu consum de 250 mii t N și, respectiv, 260 mii t N în 1987. În Spania, consumul de uree a crescut cu 100 mii t N sau 66% din 1982 pînă în 1987 și în Turcia creșterea a fost de 72 mii t N sau 38%.

O importantă diferență între piețele ureei în regiunile din nordul și cele din sudul Europei de vest, se datorește faptului că cea mai mare parte a cererii de uree în sud este satisfăcută prin producția indigenă nu prin import. Astfel, Italia este cel mai mare producător de uree cu o producție de 528 mii t N în 1987, Spania 232 mii t N și Turcia 228 mii t N în același an. Totuși, aceasta nu împiedică o creștere a importurilor în anii recenți în aceste țări alături de alte țări din Europa de vest. În Italia, importul de uree a crescut, de la 60 mii t N în 1985, la 170 mii t N în 1987. Importul Turciei a crescut, de la 139 mii t N, la 241 mii t N iar al Spaniei, de la numai 10 mii t N în 1985, la 78 mii t N în 1987. Indiferent dacă cererea de uree este acoperită din producția proprie sau din import, consumul se prevede să crească în aceste țări. Aceasta, datorită faptului că piețele acestora nu s-au dezvoltat la nivelul de maturitate al țărilor din nord. În unele țări din nordul Europei, utilizarea îngrășămintelor cu azot este stabilă sau chiar în declin pe cînd consumul în țările din sud este în continuă creștere, cu predominanța ureei.

Nitrogen, nr. 180, 1989, p. 15.

L.P.

Perspectivele producției de MTBE

Se prevede o creștere importantă a cererii de metil-*terț*-butileter, care va trebui să înlocuiască plumbul din carburanți, pînă la mijlocul anilor '90.

Se utilizează deja pentru producția de MTBE 1/7 din metanolul produs și acest procentaj va crește. În cursul anilor '90, acest produs va figura printre substanțele chimice avînd cea mai mare creștere pe plan mondial (aprecierile Comp. SABIC). Necesarul de MTBE a declanșat un val de construcții de instalații în lumea întreagă. În prezent, există 40 de uzine în funcțiune și alte 30 în construcție sau în proiect. Recent, SABIC a construit un complex, situat la Al-Jubail în Arabia Saudită care va produce 500 mii t/an MTBE. SABIC posedă 70% din această uzină iar societățile Apicorp, Neste Oy și Enichem 10%. Se prevede ca gradul de utilizare al capacității să rămînă sub 70% pînă la începutul anilor '90; va trebui apoi să înceapă să crească astfel încît în 1995 să atingă 87%.

Aprovizionarea cu materii prime va putea să creeze unele probleme. MTBE este fabricat pornind de la metanol și izobutilenă. Printre companiile care au surse diverse de aprovizionare în metanol se numără și SABIC care dispune de trei uzine de metanol în colaborare, avînd o capacitate totală de producție de 1,74 mil. t. Aprovizionarea cu izobutilenă va putea pune probleme. Unitățile de MTBE cele mai rentabile trebuie să fie situate în apropiere de zăcămintele de butan. Este un constituent al gazelor naturale care trebuie să fie extras și rafinat în unități mari reprezentînd investiții mari. SABIC este primul producător care se angajează pe această cale. Succesul construirii în colaborare a instalațiilor de MTBE va trebui să angajeze proiecte și în alte țări care nu au sisteme de distribuție și nici piețe puternice pentru gazele naturale.

Informations Chimie, nr. 299, 1988, p. 109.

L.P

Creșterea participării fibrelor tehnice în compozite în Europa de vest

Europa de vest începe să mărească consumul de compozite avansate. Compozitele au fost treptat încorporate în călăfătuirea navelor, panouri de acces și panouri termice, carcase pentru aripi de avioane, rotoare de helicopter, și fuselaje. Perspectivele consumului de fibre tehnice în compozite sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Fibra	1987		1992		creștere %/an
	t/an	%	t/an	%	
Carbon	471	16	1 607	31	28,0
Sticlă	2 116	72	2 798	54	5,7
Aramidice	328	11	707	14	16,6
Altele	15	1	38	1	21,0
Total	2 930	—	5 151	—	11,9

Se prevede ca fibrele carbon să-și dubleze participarea în cadrul consumului de fibre în compozite pînă în 1992 cu o creștere mai mare a fibrelor cu modul mediu/înalt.

Chemistry and Industry, nr. 22, 1988, p. 704.

L.P.

Perspectivele pesticidelor în țările Pieței comune

Vînzările de pesticide în țările Pieței comune au fost în 1987 de 4 520 mil. $ față de 4 350 mil. $ în 1986. Vînzările vor crește la 4 770 mil $ (la valoarea dol. din 1987) pînă în 1990. Franța are piața cea mai largă (8 850 mil. FFr sau 1 490 mil. $ în 1987) însă se prevăd dezvoltări importante în Spania și Portugalia a căror vînzări de pesticide vor crește cu 6% pe an pînă în 1990 în comparație cu 2—3% în Franța. Vînzările în R. F. Germania au avut, în 1987, o valoare de 627, 5 mil. $ (1 120 mil. DM) din care erbicidele au însumat 39% și fungicidele aproape 33%. În Marea Britanie, vînzările au fost de 606,5 mil. $ (367,6 mil. £) în 1987 dintre care erbicidele au reprezentat 52% din total și fungicidele, 29,5%.

Chemistry and Industry, nr. 19, 1988, p. 610.

L.P.

U.R.S.S. pe primul loc pe plan mondial în ceea ce privește producția de țiței și gaze naturale

În anul 1988 extracția țițeiului în U.R.S.S. a totalizat 624 mil. t/an față de S.U.A. 455 mil. t, Arabia Saudită 251 mil. t, Mexic 143 mil. t și R. P. Chineză 135 mil. t. În domeniul gazelor naturale, U.R.S.S. a ocupat în 1988 tot primul loc pe plan mondial cu 760 mrd. m^3 urmată la mare distanță de S.U.A. cu 466 mrd. m^3, Canada 96 mrd. m^3, Olanda 66 mrd. m^3 și Marea Britanie 46 mrd. m^3.

În timp ce extracția de țiței a atins punctul maxim, (zăcămintele vechi sînt epuizate sau furnizează cantități mici iar noile exploatări se află în zone sau climat aspru sau sînt la mari adîncimi) extracția de gaze naturale se va mări pînă la 1 000 mrd.m^3/an.

Chemische Industrie, nr. 10, 1989, p. 10.

L.P.

Extracția și utilizările pămînturilor rare pe plan mondial

Producția mondială de pămînturi rare (din care pămînturile medii și grele, constituie 1,6 mii t) este de 20,3 mii t/an, față de necesarul de 16,2 mii t. Excesul de ofertă de 4,1 mii t/an îl constituie pămînturile rare ușoare ca neodim (1350 t), ceriu (700 t) și praseodim (650 t).

Această situație rezultă din faptul că principalele minerale folosite ca materie primă, monazitul și bastuasitul, conțin numai 1—8% lantanide grele, ceea ce a dus la formarea surplusului de lantanide ușoare. Lantanidele ușoare se utilizează în special pentru obținerea agenților de polizare și a catalizatorilor.

Deși utilizarea neodimului pentru magneți și condensatoare va crește pînă în anul 2000 la 1,5 mii t/an (ceea ce înseamnă un ritm de creștere de 8%/an), necesarul total de pămînturi rare ușoare va crește puțin sau chiar va scade.

Dintre lantanidele grele se va mări cererea de samariu (magneți), terbiu (materiale de înregistrare magnetică) și

Tabelul 1

NECESARUL MONDIAL DE PĂMÎNTURI RARE, t

Produsul	Utilizările	Necesarul		Producția mondială
		mondial	Japonia	
CeO_2 (total)		5 000	1 800	5 700
	agenț de polizare	2 500		
	decolorarea sticlei	2 000		
	catalizatori	500		
La_2O_3		2 700	360	3 200
	catalizatori FCC	1 700		
	lentile optice, electronică, ceramică	1 000		
Pr_6O_{11}	pigmenți, etc.	150		
Nd_2O_3	electronică, coloranți	500		
Amestecuri		7 800	2 060	8 750
	Corpuri de polizat	2 200	1 400	
	Catalizatori FCC	2 000	700	
	Metale mixte	1 500	300	
	Fluoruri, etc.	1 000	60	
Total		16 150	4 570	20 300

Chemische Technik, nr. 5, 1989, p. 203.

L.P.

ytriu (superconductori). Necesarul mondial de ytriu este estimat la 400 t/an, de samariu la 400 t/an, de gadoliniu la 350 t/an, iar de europiu și terbiu aproximativ 20 t/an. Cererea de ytriu și europiu a crescut în ultimii ani în Japonia de 14 și respectiv 10 ori.

Noi proiecte chimice ale U.R.S.S. pentru Siberia

În U.R.S.S., la Iarkowo, s-a planificat construirea unor complexe chimice în urma convenției încheiate cu firmele NSW. Pentru prima fază de construcție (1991—1995), investițiile sînt apreciate la peste 2,5 mrd, ruble, iar pentru a doua fază (1996—2000), la 1,5 mrd. ruble. Sînt prevăzute următoarele instalații: amoniac, 1,5 mil. t/an; uree, 900 mii t/an; acid adipic, 120 mii t/an, rășini melaminice, 60 mii t/an, dodecil lactamă, 40—60 mii t/an, ,,poliamida 66'', 6-7 mii t/an, erbicide, 10 mii t/an.

În plus, Ministerul Industriei Chimice din U.R.S.S. a încheiat cu Occidental Petroleum (S.U.A) o convenție în vederea construirii unui complex petrochimic în Nishnewartowsk, 700 km nord-vest de Tomsk. Ca materii prime sînt utilizate hidrocarburi din zona Tjumen. Alte capacități de producție planificate sînt: etilenă, 300 mii t./an, poliformaldehidă, 40 mii t/an, stiren, 300 mii t/an, polifenilenoxid, 10 mii t/an, formaldehidă, 240 mii t/an, PBTP, 20 mii t/an, polietilenă, 200 mii t/an, alte materiale plastice, 30 mii t/an, polistiren, 100 mii t/an, compozite, 100 mii t/an. S-a hotărît, de asemenea, construirea următoarelor complexe petrochimice: produse aromatice, materiale plastice, cauciucuri speciale, alcooli superiori și lubrifianți, în localitățile Surgut și Tobolsk. Partenerii pentru aceste proiecte sînt firmele: Combustion Engineering și MC Dermott (S.U.A.). Mitsubishi și Mitsui (Japonia). Investițiile totale pentru construirea instalațiilor din Siberia (U.R.S.S.) pînă în anul 2000 vor fi de aproximativ 20 mrd. ruble.

Chemische Technik, 41, nr. 5, 1989, p. 204.

L.P.

tehnico-științifice

Sistem de comprimare la presiune înaltă a amestecurilor de gaz

Societatea Rhône-Poulenc Chimie a pus la punct un sistem de comprimare la presiune înaltă a amestecurilor de gaze, care, datorită unui principiu de reglare original, permite să se prepare în linie amestecuri de gaze cu compoziții precise și stabile, la presiunile dorite și în cantitățile exact necesare. Aceste amestecuri se efectuează plecînd de la butelii cu diferitele gaze ce urmează a fi amestecate, ele fiind la presiunile dorite.

Pentru instalațiile de laborator și semiindustriale, se constată următoarele avantaje: amestecare în timp redus, economie de gaz prin utilizarea maximă a buteliilor de alimentare, prepararea numai a cantității necesare de amestecat, securitate maximă și economie de investiții, deoarece instalațiile sub presiune sînt reduse (nu sînt gazometre și pompe de amestecare), o mare flexibilitate datorită numeroaselor combinații de gaze, de presiuni, de debite etc.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 128

L.B.

Un nou material pe bază de fluoropolimer

Societatea Corning-EIVS Devizion Genie Chimique a pus la punct un nou material denumit ,,Fluoroshield''. Acesta este fabricat plecînd de la fluoropolimeri de calitate superioară, aplicați în straturi succesive. Aderența materialului pe suportul de oțel se obține cu ajutorul unui liant chimic armat sau a unor gratii metalice sudate la suport. Tehnologia utilizată permite acoperirea celor mai complexe și variate forme geometrice.

,,Fluoroshild'' prezintă o rezistență perfectă la diverși agenți chimici, chiar foarte corosivi, în condițiile cele mai severe, are o rezistență foarte bună în medii acide și alcaline (*p*H-0-14), rezistă la temperaturi de pînă la 260°C, rezistă la temperaturi joase pînă la —190°C, are o comportare bună în vid și la presiune, formează acoperiri neporoase. Domeniile de utilizare sînt numeroase: sonde de temperatură, agitatoare diverse, turbine, elemente de pompe, calandre, reactoare de la 10 la 6000 l și alte piese diverse, la cerere.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 135

L.B.

Un nou procedeu de reciclare a PVC

Societatea belgiană Solvay a pus la punct un nou procedeu pentru reciclarea materialelor plastice, în special a buteliilor din PVC. Ea a realizat un cap special de extrudere care permite să se coextrudeze materia primă provenită prin reciclarea buteliilor din PVC și rășină de PVC originală. Rezultă un produs compus din trei straturi, cu o suprafață perfect finisată, pulberea de PVC reciclată constituind stratul din mijloc. Această tehnologie deschide o piață importantă materiilor prime provenite din buteliile de PVC uzate.

Informations Chimie, nr 299, nov. 1988, p. 135

L.B.

Purtători de energie din materii prime neconvenționale. II

S-a elaborat un bilanț de energie pentru purtătorii de energie neconvențională, ca lemnul, biogazul, metanolul, etanolul și uleiul de rapiță. Pentru determinarea veniturilor s-au inclus în calcul, pe lîngă procedeele de producție agricolă, transportul de materii prime și instalațiile de prelucrare, precum și procesele de

obţinere a materialelor auxiliare (de ex. îngrăşăminte). În afară de consumul direct de carburanţi pentru maşinile agricole, s-au luat în consideraţie şi consumurile pentru semănat şi pentru tratarea culturii cu pesticide şi îngrăşăminte. Consumul de energie pentru procedeul de conversie a sfeclei de zahăr în etanol rezultă din necesarul de carburanţi înmulţit cu puterea calorică, cu energia electrică recalculată ca energie a carburanţilor cu puterea admisă a centralei de 35% şi cu consumurile de energie necesare pentru obţinerea auxiliarilor. Din calcul sînt excluse costurile pentru forţa de muncă şi pentru construirea instalaţiei. Acestea din urmă sînt neglijabile, pentru că reprezintă sub 1% din puterea calorică a volumului total de etanol obţinut pe toată durata de funcţionare a instalaţiei. Energia obţinută se determină în funcţie de utilizarea produselor principale şi secundare şi se grupează în două categorii: cantitatea de energie care se eliberează la transformarea chimică a produselor (reacţia); cantitatea de energie obţinută din carburanţii fosili, necesară pentru obţinerea produselor care pot fi substituite cu produsele din biomasă (substituţia). În continuare, se vor da cîteva exemple în care se determină energia obţinută după reacţie şi pentru utilizarea produselor secundare ca îngrăşăminte.

Etanolul. Din plantele care conţin amidon sau zaharuri se obţine prin fermentaţie etanol. Pentru obţinerea industrială a etanolului se utilizează ciuperci de drojdie, care transformă zahărul în etanol şi dioxid de carbon în condiţii anaerobe. Randamentul de alcool în instalaţiile tehnice este de ~ 90%, respectiv, 0,46 kg etanol/1 kg glucoză. Înainte de fermentaţie, materia primă se prelucrează într-un substrat. Pentru aceasta, sfecla de zahăr se mărunţeşte mecanic şi se obţine o soluţie de zaharoză prin extracţia cu un contracurent de apă; soluţia se purifică, se evaporă şi se poate depozita fiind asigurată astfel funcţionarea instalaţiei de alcool pe tot anul.

Contrar sfeclei de zahăr, grîul poate fi depozitat după măcinare şi separare în făină şi tărîţe, amidonul descompunîndu-se enzimatic în componente cu molecule mai mici. Conţinutul de etanol în fermentaţia continuă este limitat la aproximativ 7% vol. din cauza metabolismului drojdiei. Etanolul se concentrează prin racordarea în serie a unor coloane de rectificare urmată de o fază de rectificare azeotropă, pentru că, mai departe este necesar etanol fără apă, pentru utilizare în amestec cu benzina fără folosirea unor solvenţi. Borhotul care rezultă de la rectificare se concentrează în nutreţ sau se tratează pentru obţinerea biogazului. În tabelul I se prezintă conţinutul de energie utilizabil (valoare maximă) din sfecla de zahăr şi din frunzele acesteia.

Energia obţinută din etanolul provenit din sfecla de zahăr şi grîu este mai mare decît energia consumată. Dacă paiele de grîu sînt utilizate drept carburant, energia obţinută este de două ori mai mare decît a etanolului iar bilanţul de energie este mai bun decît la utilizarea paielor de îngrăşămînt. Bilanţul de energie la obţinerea etanolului din sfecla de zahăr se poate îmbunătăţi prin obţinerea biogazului din frunzele de sfeclă. Costurile de obţinere a etanolului din sfecla de zahăr sau grîu sînt influenţate de costurile materiei prime. Dacă instalaţia de etanol se află într-o fabrică de zahăr, aceasta este mai economică decît o instalaţie de etanol separată.

În cadrul comisiei Pieţei comune s-a elaborat un studiu asupra utilizării etanolului drept component în carburanţi, în care preţul etanolului este determinat de preţul petrolului şi de procentajul de piaţă. S-a stabilit un volum maxim de piaţă pentru etanolul folosit în carburanţi de 2,9 pînă la $3{,}1 \times 10^8 m^3$. Raportul preţului dintre etanol şi benzină super este de 1,2 pînă la 0,6, în funcţie de procentajul de piaţă. La preţul petrolului, de 17 $/baril, preţul benzinei brute este de ~ 184 $/t iar preţul etanolului este de 13,6 ECU/hl (~0,28 DM). Producţia de etanol este influenţată şi de dezvoltările din sectorul alimentar, în afară de evoluţia preţului petrolului. Se estimează că producţia de etanol va fi mai economică începînd cu anul 2000.

Uleiul de rapiţă. Pentru substituirea carburanţilor de motoare diesel, s-au cercetat mai multe uleiuri vegetale. În 1986, în R.F. Germania, suprafaţa agricolă cultivată cu rapiţă — constituia 4,2% din suprafaţa totală agricolă. Conţinutul de ulei din seminţele de rapiţă este de aproximativ 40%. Din acesta se obţine, prin extracţie, ulei de 98%. Petnru obţinerea uleiului, seminţele se purifică şi se macină mecanic. După presarea prealabilă urmează extracţia cu hexan ca solvent. Solventul se separă apoi din soluţia de extracţie şi din borhot. Uleiul brut se rafinează. La rafinarea parţială se separă mucilagiile care se umflă în apă şi sînt insolubile în ulei iar acizii graşi liberi se neutralizează sau se îndepărtează prin distilare. La rafinarea completă, din ulei se separă pigmenţi prin adsorbţie, iar materiile mirositoare se îndepărtează prin distilare. Puterea calorică a uleiului de rapiţă este de 37,2 MJ/kg, respectiv, 35,3 MJ/l şi corespunde oarecum cu puterea calorică a motorinei (35,9 MJ/l). Capacitatea de aprindere a uleiului de rapiţă este aproximativ egală cu cea a motorinei, dar viscozitatea uleiului este de 10 ori mai mare.

În experienţele efectuate cu ulei de rapiţă utilizat în motoarele diesel cu injecţie directă, a rezultat o cantitate mare de reziduuri, care nu permite utilizarea de durată. Uleiurile vegetale sînt mai indicate la motoarele cu cameră de ardere. Uleiul de rapiţă poate fi utilizat în motoarele diesel speciale (construcţia Elsbelt), aşa cum rezultă din testele efectuate la peste 100 000 km parcurşi. Din testări a rezultat, de asemenea, că uleiul de rapiţă parţial rafinat, utilizat drept carburant în motoarele diesel cu cameră de turbulenţă, are aceleaşi proprietăţi ca şi uleiul complet rafinat.

O posibilitate de utilizare a uleiului de rapiţă în motoarele diesel cu injecţie directă este esterificarea. În acest scop, glicerina se înlocuieşte cu trei molecule de alcool simplu, ca metanol sau etanol. Metil- sau etilesterul uleiului de rapiţă are aceeaşi viscozitate cu motorina. La costurile pentru materia primă, de 950 DM/t seminţe de rapiţă, şi la preţul motorinei (fără preţul pentru uleiul mineral), de 0,70 DM/1, costurile de producţie ale uleiului de rapiţă de calitate alimentară sînt de 2,04 DM/l şi de 1,90 DM/1 ulei parţial rafinat. Costurile depind în mare măsură de recoltă, astfel că la dublarea recoltei de la 2 la 4 t/ha costurile s-ar reduce de la 2,40—3,07 la 1,34—0,95 DM/kg.

Biogazul. La fermentaţia anaerobă a substanţelor organice, cu ajutorul unor bacterii, se formează metan şi dioxid de carbon, într-un proces format din mai multe faze. În afară de: metan (~50—70% vol.) dioxid de carbon (~50—30% vol.) şi apă — biogazul conţine hidrogen sulfurat şi hidrogen în cantităţi mai mici. În funcţie de substrat şi de gradul de descompunere anaerobă se formează nămol; dacă biogazul se obţine în instalaţii agricole nămolul poate fi utilizat ca îngrăşămînt, iar cel provenit din instalaţiile industriale, care nu se foloseşte în agricultură, trebuie depozitat. Apa reziduală provenită din instalaţiile industriale se tratează aerobic pînă la o valoare admisă pentru deversare.

După cercetările stabilite de Piaţa comună, în 1983 funcţionau în R.F.G.— 97 de instalaţii de biogaz, cu scopul de a reduce poluarea mediului înconjură-

Tabelul 1

Compoziţia substanţei uscate	Puterea calorică, MJ/kg	Sfeclă de zahăr 23,2% subst. uscată, %	Frunze 17,8 % subst. uscată, %
Cenuşă brută	—	8,1	26,9
Proteine brute	24,2	5,8	13,8
Grăsimi brute	36,6	0,4	1,7
Fibre brute	20,9	5,3	12,3
Materii extrase fără azot	17,0	80,4	45,3

tor şi a recupera energia. În agricultură ca substrat pentru obţinerea biogazului se folosesc, în special, excremente animale. În prezent, nu este necesară cultivarea unor plante pentru obţinerea biogazului. Pentru calcularea bilanţului de energie s-a luat în consideraţie obţinerea metanolului din iarba depozitată într-un siloz, pentru că utilizarea altor materii (resturi sau deşeuri) ridică probleme de disponibilitate ritmică.

Depozitarea ierbii proaspete este considerată un procedeu de conservare cu un necesar minim de energie. La însilozare are loc o fermentaţie a acidului lactic, care produce o pierdere de 30% din masa uscată iniţială. Cantitatea de metan constituie ~70% din valoarea teoretică posibilă. Energia tehnologică, de 10 GJ/ha, este necesară pentru pompe, încălzirea substratului şi compensarea pierderilor de căldură. În acest exemplu cantitatea de energie netă este de 36,9 GJ/ha.

S-au calculat costurile pentru obţinerea biogazului din diferite materii prime agricole. La o instalaţie de mărime optimă (suprafaţa recoltată fiind de 2 000—3 000 ha, iar densitatea de cultivare de 10%) costurile pentru obţinerea biogazului sînt egale cu preţul energiei, dacă acesta este de 1,27 DM/l echivalent petrol. De la acest preţ biogazul se poate obţine economic. Un preţ comparativ mai mic, de 0,96 DM/l echivalent petrol, este posibil la frunzele de sfeclă de zahăr, pentru care nu există altă alternativă de utilizare.

Lemnul. Cultivarea unor specii de arbori cu creştere rapidă este o altă posibilitate de obţinere a energiei din biomasă. În afară de utilizarea directă a lemnului drept combustibil este posibilă şi gazeificarea sau obţinerea metanolului. Cultivarea şi recoltarea arborilor cu creştere rapidă se află încă în stadiu de cercetare. Conţinutul de apă din deşeurile de lemn este de ~ 60%. Pentru uscarea, de la un conţinut de apă de ~60%, pînă la 15% se consumă o cantitate de energie suplimentară de ~72 GJ/ha. Consumul total de energie pentru evaporare/uscare este de 80 GJ/ha iar cantitatea netă de energie obţinută este de 159 GJ/ha. Costurile pentru deşeurile de lemn provenite din plantaţiile de arbori cu creştere rapidă sînt de 40—190 DM/t substanţă uscată. În comparaţie cu păcura şi cărbunele, lemnul are un conţinut redus de sulf, de 0,01%, iar puterea calorică a substanţei uscate este în medie de 18,8 MJ/kg. Ţinînd seama de diferenţele în ceea ce priveşte eficienţa cazanului şi costurile de investiţie, lemnul este mai economic decît păcura dacă preţul pentru 1 t substanţă uscată de lemn înseamnă 20—25% din valoarea pentru 1 t păcură.

Metanolul. Pentru obţinerea metanolului nu s-au dezvoltat procedee de fermentaţie, chiar dacă teoretic este posibil. Se obţine tot din gaz de sinteză, în afară de metanolul care derivă ca produs secundar, la carbonizarea lemnului. Din materiile prime neconvenţionale, gazul de sinteză se obţine din biogaz şi prin oxidarea parţială a lemnului sau a paielor. Pe baza cantităţii recoltate de pe o plantaţie de arbori, de 13 t substanţă uscată din lemn/ha/an, rezultă un consum de energie pentru tratarea lemnului, de 8,5 GJ/ha, şi suplimentar, de ~ 72 GJ/ha pentru uscarea lemnului, de la un conţinut de 60% apă, la 15%. Puterea calorică a metanolului fiind de 19,9 MJ/kg rezultă o cantitate de energie obţinută de 123 GJ/ha şi o cantitate de energie netă de 43 GJ/ha. Pentru o instalaţie de metanol cu capacitatea de 1000 t/zi, costurile de prelucrare sînt de 184 DM/t metanol; împreună cu preţul lemnului de 150 DM/t, costurile de producţie ajung la 500 Dm/t. Din aşchiile de lemn cu 30% apă, costul de producţie a metanolului ajunge la 800 DM/t, capacitatea instalaţiei fiind aceeaşi. În condiţiile din Europa, lemnul ca materie primă pentru metanol nu este mai economic decît gazul natural, nu numai din cauza costurilor ridicate de producţie, ci şi din cauza suprafeţei de cultivare mari, de ~ 80 000 ha, necesară pentru alimentarea unei instalaţii cu capacitate de 1000 t/zi. În 1986, valoarea metanolului amestecat în carburanţi, era de ~ 32% din preţul benzinei super de 172 $/t, ceea ce corespundea cu preţul de ~ 105 DM/t metanol.

Pentru compararea directă cu purtătorii de energie fosili se va lua ca exemplu acelaşi produs, respectiv, etanolul. Pentru obţinerea etanolului din etilenă, necesarul de energie este de 5,0 MJ/l. La piroliza de înaltă temperatură a naftei sau a gazolinei, în afară de etilenă se formează propilenă şi o serie de produse secundare. Pentru determinarea procentajului de energie pentru etilenă din energia totală necesară cracării se folosesc mai multe metode, care se bazează, de exemplu pe preţurile de piaţă sau pe puterea calorică a produselor. Valoarea pentru volumul de etanol este de 2,3 MJ/l la un randament de 97% sau de 0,495 kg etilenă/l alcool. Se calculează şi energia consumată pentru prelucrarea naftei sau a gazolinei. Deoarece materiile prime sînt fracţii petroliere, cererea de energie este de 13% din puterea calorică folosită pentru obţinerea motorinei (diesel) din petrol. Energia totală consumată pentru sinteza etanolului este de 10,1 MJ/l dacă nu se ia în consideraţie conţinutul de energie din materia iniţială, la fel ca la materiile prime neconvenţionale.

La compararea etanolului din sfecla de zahăr sau grîu cu zăcămintele limitate de ţiţei rezultă următoarele diferenţe: dacă la energia consumată se adaugă puterea calorică a etilenei, aceasta ajunge la 33,5 MJ/l. La obţinerea etanolului din sfeclă de zahăr energia consumată cu combustibili fosili este de 20,8 MJ/l, care ajunge la 79,7 MJ/l, prin includerea energiei solare transformată fotosintetic de 58,9 MJ/l.

Cu produsele din etanol din sfeclă de zahăr se poate substitui energia din combustibilii fosili pînă la o valoare de 364 MJ/l. Această valoare, divizată cu energia totală consumată, duce la un grad de eficacitate de 46%, care la sinteza etanolului este de ~64%. La compararea gradelor de eficacitate, trebuie să se ţină seama de faptul că la obţinerea alcoolului din sfecla de zahăr procentajul de energie regenerativ este de circa 74% din valoarea totală consumată şi că la sinteza etanolului nu se utilizează nici o sursă de energie regenerativă.

Chimie Ingenieur Technik, 61, nr. 1, 1989, p. 9.

L.P.

Rolul microelementelor în creşterea plantelor

Pentru culturi, 16 elemente sînt esenţiale. Carbonul, hidrogenul, oxigenul şi o parte din azot, provin din aer şi apă. Cealaltă parte din azot, fosforul, potasiul, calciul, sulful, magneziul, zincul, borul, manganul, cuprul, fierul, molibdenul şi clorul provin din sol şi îngrăşăminte. Ciclurile recoltelor pot fi împărţite în trei stadii: 0—40 de zile după plantare; perioada de creştere rapidă; perioada de fructificare sau stadiul reproductiv. Există stadii critice în creştere cînd lipsa elementului nutritiv va fi factorul limită în creşterea plantei şi în randamentul final. În timpu perioadei 0—40 de zile, substanţele nutritive specifice nu au un rol important, deoarece nu sînt mobile în apa din sol şi nu ajung la sistemul de rădăcini. Cînd perişorii rădăcinilor cresc, trebuie să se îndrepte şi să vină în contact cu aceste elemente nutritive. Prin contrast, următorul grup de substanţe nutritive este relativ mobil în stadiul de creştere rapidă, în apa din sol, preluînd substanţele nutritive în cantitate mare în timp ce planta este în creştere rapidă. Aceste substanţe includ fosfaţii, zincul, fierul, manganul, cuprul şi magneziul. Cînd planta este tînără, rădăcinile sînt saturate cu alte elemente mobile. Prin urmare, cînd în sol există un nivel înalt de potasiu, calciu sau sodiu, deficienţa de substanţe nutritive nemobile este de obicei exagerată în primele 40 de zile. Deficienţa de microelemente este predominantă în solurile saturate cu elemente mobile.

Zincul reprezintă microelementul cel mai deficient pe plan mondial. Această deficienţă apare la multe culturi şi în multe soluri însă poate fi uşor depistată, fie vizual, fie prin testarea solului sau a ţesutului. Unele soluri sînt lipsite total de zinc, ca de exemplu: solurile calcaroase (*p*H 7,0 sau peste), solurile acide dezalcalinizate, nisipurile amestecate cu pietriş, solurile sărace în substanţe organice, solurile cu conţinut înalt de substanţe organice şi în solurile foarte calcaroase. Excesul de fosfor poate provoca deficienţa de zinc. Aplicarea sau reţinerea fosfaţilor concentraţi împiedică absorbţia zincului. Zincul se va combina cu fosfaţii solubili pentru a forma fosfat de zinc care nu poate fi rapid dizolvat. Fierul şi manganul în exces sau deficit pot fi factori care contribuie la deficienţa zincului. Zincul, ca element nutritiv, este important ca hormon de creştere

și în dezvoltarea semințelor și formarea grăunțelor. Este deosebit de important în stadiul de maturizare a plantei și în sinteza proteinei.

Fierul. Cea mai importantă funcție a acestuia în plantă este provocarea formării clorofilei, a pigmentului verde al plantei care acționează în fotosinteză sau în producerea amidonului. Influențează mecanismul enzimei care acționează sistemul respirator din celula vie și are influență asupra diviziunii și creșterii celulei. Fierul nu este ușor dislocat de la frunzele mature la cele noi, astfel că este necesară o sursă constantă în timpul întregului sezon de creștere. *p*H-ul înalt al solului și prezența carbonatului de calciu liber produce cloroza fierului — chiar sub nivel înalt de fier, aceasta poate fi prezentă în plantă. Fierul se găsește din abundență în multe soluri, însă, în mod obișnuit, într-o formă care nu este necesară plantei. Deficiența de fier afectează creșterea plantei. Temperatura scăzută a solului poate să încetinească ritmul de creștere a sistemului de rădăcini ale plantei care, mai departe, împiedică absorbția fierului în sol. În general, deficiența de fier tinde să se micșoreze odată cu creșterea temperaturii și umidității solului. Îmbunătățirea aerării încurajează mult activitatea microbiologică, rezultînd o creștere puternică a rădăcinilor și o expunere la fierul din sol.

În general, o aplicare pe frunze a fierului este mai bună decît aplicarea în sol, deoarece fierul nu va mai reacționa cu chimicalele din sol, conducînd la probleme de fixare a fierului cu fosfați, magneziu și alte elemente.

Magneziul, un alt microelement, participă la activitatea enzimelor și ajută transformarea fosforului în plantă. De obicei se găsește în țesuturile purtătoare de clorofilă din plantă. Furnizarea adecvată cu magneziu este reglementată prin: nivelul absolut de magneziu și raportul calciu/magneziu. Cantitatea excesivă de calciu față de magneziu poate duce la o deficiență de magneziu. Cînd magneziu este dizolvat în soluția din sol, el este absorbit prin sistemul de rădăcini prin difuzie sau schimb ionic. Culturile mici de grîne necesită magneziu mai mult în timpul primei perioade de creștere, în timp ce livezile necesită magneziu în fiecare an la înmugurire. Deficiența de magneziu împiedică fixarea azotului la legume care, în general, conțin mai mult magneziu decît fosfat.

Manganul ete metalul predominant în metabolismul acizilor organici, care, în plantele mai importante, activează reducerea azotatului și a hidroxilaminei la amoniac. Manganul este un important component al enzimelor implicate în respirația și sinteza proteinelor, în general servind drept activator pentru o varietate de reacții enzimatice cum ar fi oxidarea, reducerea, hidroliza. Manganul are o importanță deosebită în fotosinteză pentru că poate avea o influență directă sau indirectă asupra cloroplastelor, localizarea conversiei energiei solare în energie chimică. Deficiența de mangan se întîlnește în solurile nisipoase și cu turbă, soluri alcaline (*p*H 6,5 sau mai mult), soluri cu conținut scăzut de substanțe organice și, în special, în solurile calcaroase peste limită. Culturile susceptibile la deficiența manganului sînt fasolea, soia, grînele, pomii fructiferi, vegetalele foioase, și sfecla de zahăr.

Cuprul este necesar în cantitate foarte mică în țesutul plantelor pentru o creștere normală. Funcțiile sale în creșterea plantei nu pot fi înlocuite cu ale nici unui alt element, cuprul fiind un activator al enzimelor și constituie un component al anumitor enzime care au rol în respirație și în fotosinteză. Cuprul, el însuși nu constituie o parte componentă a clorofilei. Totuși, face parte din sistemul de enzime care devin clorofilă, intensificînd mirosul, capacitatea de depozitare și calitatea pentru expediere a fructelor și legumelor și mărește conținutul de zahăr a acestora.

Elementele nutritive mobile, ca de exemplu: azotul, potasiul și sulful pot fi aplicate mai mult prin cîteva căi: răspîndire în faza pre-emergentă a plantei, în bandă sau în jurul viitoarei plante. Principalul obiectiv este de a da substanța nutritivă înainte ca planta să înceapă perioada sa de creștere rapidă — stadiul plantei de necesitate maximă pentru acest element nutritiv. Utilizarea azotului și potasiului este bine definită după ani de experiență. Potasiul este, în general, mai eficient cînd solul este arat sau săpat adînc. Cu toate că este un element foarte important, potasiul este interzis în concentrație mare pentru planta tînără și în perioada formării fructului în unele culturi cum ar fi alunele. Concentrația mare de potasiu poate cauza probleme de deficiență de magneziu.

Sulful. În ceea ce privește sulful în plante, o regulă empirică este 1 parte sulf la fiecare 10—12 părți azot. Fără sulf, planta nu poate utiliza azotul său. În mod obișnuit, sulful devine disponibil prin două căi: odată cu ploaia sau din descompunerea substanțelor organice. Deci o concentrație mare de substanțe organice în sol, presupune o probabilitate mică de deficiență de sulf. De obicei sulful din ploaie va converti primele 27 kg azot utilizat într-o cultură, însă pentru a ajunge la raportul 1—12 adăugarea a peste 27 kg azot la cultură va necesita sulf suplimentar pentru a putea transforma azotul în proteină în plantă.

Molibdenul este un alt element nutritiv care este necesar pentru plantă pentru a converti azotul din aceasta în proteină. Aproximativ 90% din azotul folosit de plantă este extras ca azotat, chiar dacă poate fi aplicat ca amoniac anhidru sau uree. Acest azotat este transformat într-o proteină numai dacă poate fi folosită de plantă. Prin urmare, cînd azotul rămîne în formă de azotat, există pericolul creșterii rapide, rezultînd o subțiere a pereților celulei. Aceasta va produce slăbirea plantei. Molibdenul este partea din enzimă dintr-o plantă care va schimba azotatul în proteină. Această enzimă cunoscută ca nitrat-reductază are una din cele mai importante funcții în creșterea plantei. Dacă aceasta nu lucrează la capacitatea sa maximă, de exemplu în culturile de bumbac — vor rezulta niște tufe, neputîndu-se maturiza astfel fructul de bumbac și astfel capsula nu se va deschide. Molibdenul este singurul element nutritiv care prezintă probleme de deficiențe mai mult în solurile acide decît în cele alcaline. Deci cu cît este mai acid solul, cu atît este nevoie de mai mult molibden. Date răzlețe, publicate în ultimii ani, prezintă teorii controversate. În multe zone au fost aplicate cantități mari de carbonat de calciu. Efectul important al carbonatului de calciu este înlesnirea creșterii disponibilității de molibden în sol dar, în același timp, reducerea disponibilității de alte elemente nutritive. Dacă această teorie este corectă, pentru cele mai bune condiții, *p*H-ul solului va fi menținut la aproximativ 4,8 pentru ca fierul, aluminiul sau cuprul, să nu devină toxice. Se consideră că randamentele cele mai bune din culturi pot fi asigurate la un *p*H 5,5 mai degrabă decît cel obișnuit, de 6,5, deoarece la un *p*H de 5,5 multe din alte metale sînt mult mai solubile decît la un *p*H mai mare. Pe baza acestei teorii, este necesară aplicarea foliară a molibdenului.

Funcția *calciului* în frunză este de reducere a respirației. Planta inhalează dioxid de carbon și elimină oxigen — deci procesul de fotosinteză, care produce zaharuri și amidon. Totuși, cînd energia nervoasă a plantei atinge un vîrf, începe să descompună zaharurile și amidonul în frunze și începe eliminarea dioxidului de carbon. Calciul, controlează respirația sau pierderea de dioxid de carbon sau pierderea zaharurilor și a amidonului.

Borul, la rîndul său, controlează mișcarea acestor zaharuri și amidon de la frunză la fruct. Deficiența, atît de calciu cît și de bor se observă în fructul maturizat sau prin apariția unor anomalii, cum ar fi: rămînerea florilor pe tomate și ardei, țelină seacă, zone lemnoase în morcovi.

Calciul și borul sînt foarte importante împreună deoarece calciul ajută la reținerea zahărului și a amidonului în frunză iar borul ajută la migrarea acestora de la frunză, la fruct. Dacă se aplică numai bor nu se va mai fabrica zahăr și amidon și deci se va crea o toxicitate cu bor. Și invers, dacă se aplică numai calciu, se va fabrica zahăr și amidon însă nu vor mai putea fi transportate la fruct. Există o corelație strînsă între cantitatea de calciu necesară în frunze și cantitatea de bor necesară pentru transportul la fruct. Atît calciul, cît și borul nu sînt mobile în plante. Eficiența acestor două elemente crește cînd sînt folosite mai multe aplicații foliare, în cantitate mică, decît o aplicare în cantitate mare. În țesuturile testate, formula cea mai bună este de aproximativ 200 părți calciu la o parte bor.

Fertilizer International, nr. 278, 1989, p. 36

L. P.

· cooperare-dezvoltare

Societatea Occidental Chemical Corp. va construi în R. P. Chineză o instalaţie pentru producerea acidului fosforic, cu o capacitate de 110 t/zi. Instalaţia va fi amplasată la Zhangiang. Se va utiliza procedeul cu oxisemihidrat, iar acidul fosforic produs va fi utilizat pentru producerea DAP şi a altor îngrăşăminte fosfatice.

Phosphorus and Potassium, nr. 162, iul. — aug. 1989, p. 15
L.B.

O nouă instalaţie de producere a îngrăşămintelor NPK solubile, cu o capacitate de 6000—12 000 t/an, va fi construită de către societatea Union Kemira Fertilizer Factory la Jebel Ali — Emiratele Arabe Unite. Instalaţia va intra în funcţiune în acest an.

Phosphorus and Potassium, nr. 162, iul. — aug. 1989, p. 16
L.B.

Societatea Shell va utiliza propriul procedeu Lippshac pentru a construi o nouă instalaţie de producere a polipropilenei la Carrington, Marea Britanie. Capacitatea instalaţiei va fi de 120 000—140 000 t/an.

Informations Chimie, nr 297. aug. — sep. 1988, p. 118.
L.B,

Filiala societăţii Du Pont de Nemours din Japonia va construi o nouă instalaţie de pelicule de fluoropolimeri „Teflon". Această nouă instalaţie va costa 7 mil. $ şi va intra în funcţiune în acest an.

Informations Chimie, nr. 297. aug-sep. 1988, p. 118.
L.B,

În Chile, societatea Compania Quimica Internacional de Desarrollo Ltd. a planificat construirea unei instalaţii-pilot pentru producerea sulfatului de potasiu din sulfat de sodiu şi clorură de potasiu. Această instalaţie este estimată să coste aproximativ 2 mil $. Trecerea la scară industrială a producerii sulfatului de potasiu se va decide în acest an.

Phosphorus and Potassium, nr. 162, iul. — aug. 1989, p. 14
L.B.

Societatea Mahadeo Fertilizers din India a pus în funcţiune instalaţiile de producere a superfosfatului simplu şi a acidului sulfuric de la Malwan. În plus, a planificat să intre în producţie, pînă la sfîrşitul anului, o instalaţie de producere a superfosfatului simplu granulat.

Phosphorus and Potassium nr. 162, iul. — aug. 1989, p. 14.
L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea sulfatului de potasiu va fi construită la Dead Sea Works şi va avea capacitatea de producţie de 300 000 t/an. Investiţia va fi de 5 mil. $. Potasiul va fi adus de la Marea Moartă, iar ghipsul va fi recuperat din reziduurile de la fabricarea acidului fosforic.

Phosphorus and Potassium, nr. 162, iul. — aug. 1989, p. 15
L.B.

Societatea Natrium Products are intenţia să construiască o nouă instalaţie pentru producerea bicarbonatului de sodiu cu o capacitate de 15 000 t/an. Investiţiile necesare vor atinge 800 000 dolari. Această instalaţie va aproviziona piaţa nord-est americană.

Informations Chimie nr. 297, aug. — sep. 1988, p. 119
L.B.

Societatea Uhde a obţinut un contract din partea societăţii Attisholz AG, producătoare elveţiană de pastă de hîrtie, pentru a transforma o uzină de clor. În această instalaţie, cu o capacitate de 24 t/zi, celulele de electroliză cu mercur vor fi înlocuite cu celule cu membrană, care utilizează tehnologia Hoechst/Uhde. Adoptarea acestei tehnologii va duce la economii serioase de energie.

Informations Chimie, nr. 297, aug. — sep. 1988, p. 119
L.B.

Societatea Du Pont va tripla capacitatea de producere a peliculelor de poliimidă „Kaptan". Această investiţie, în valoare de 50 mil. $, va permite să se producă anual 600 t în Japonia şi va aduce capacitatea mondială de producere a „Kaptan"-ului la peste 1 600 t/an. Piaţa mondială de pelicule poliimidice s-a dezvoltat mult datorită cererilor în industria electronică, industria aeronautică, industria de automobile etc.

Informations Chimie, nr. 298, oct. 1988, p. 118
L.B.

O nouă instalaţie de producere a metil-*terţ*-butileterului (MTBE) va fi pusă în funcţiune de societatea Compania Espanola de Petroleos la Roque (Cadix). Ea va avea o capacitate de 45 000 t/an şi se va baza pe tehnologia Hüls.

Informations Chimie, nr. 298 oct. 1988, p. 125
L.B.

Societatea FMC are intenţia să construiască o instalaţie pentru producerea cianurii de sodiu la Green River (WYO). Această instalaţie, care va avea o capacitate de 30 000 t/an, va intra în funcţiune la sfîrşitul anului 1989 sau începutul acestui an.

Informations Chimie nr 298, oct. 1988, p. 126
L.P.

BIOTEHNOLOGIE

IV. Bioinformatica

Realizarea unei imagini corecte asupra structurii şi circulaţiei fluxului informaţional în procesul biosintezei proteice este deosebit de importantă pentru înţelegerea concretă a fenomenului bioinformaţional. Acest fapt rezultă din necesitatea de a se adresa unor mecanisme de prelucrare a informaţiei care să îndeplinească anumite condiţii: a) să fie obligatoriu tuturor (sau majorităţii) biosistemelor; b) să prezinte un grad superior de standardizare; c) să rezulte dintr-un proces foarte caracteristic biosistemelor, adică evoluţia; d) să manifeste trăsături informaţionale caracteristice (codificări, semnale, reguli de circulaţie a fluxului informaţional etc.). Aceste raţiuni au determinat, prin urmare, considerarea biosintezei proteice ca un fenomen foarte caracteristic bioinformaţiei (deşi există şi fenomene biochimice mai recente care pot ilustra şi ele fenomenul bioinformaţional: fenomenele imune). În virtutea acestei alegeri este, prin urmare, important să se reţină, nu numai regulile, dar şi excepţiile referitoare la problemele biosintezei proteice. Materializare a bioinformaţiei, acizii nucleici şi proteinele vor trebui urmăriţi de la nivelul elementelor structurale elementare pe care le conţin, respectiv, nucleotidele şi aminoacizii. În acest sens, este oportun să fie continuată prezentarea unor α-aminoacizi particulari, existenţa lor, prin problemele pe care le ridică, putînd orienta înţelegerea procesului bioinformaţional. Examinarea unor circumstanţe biochimice elementare impune unele concluzii simple dar semnificative pentru subiectul expus. O primă asemenea situaţie o reprezintă instituirea ciclului Krebs (ureogen) în care poate fi recunoscută, fără efort, o cale metabolică ulterioară stabilirii mecanismului standard al biosintezei proteice deoarece structura celor mai importanţi compuşi participanţi la realizarea sa este structura unor α-aminoacizi (fig. 1) [1]. Este foarte caracteristic faptul că dintre aceşti aminoacizi, unul singur, arginina (III), este un aminoacid codificabil. Ea reprezintă una dintre marile obligativităţi ale codului genetic deoarece este exclusă existenţa unei relaţii de corespondenţă între elementele a 2 serii (acizii nucleici şi proteinele) în lipsa uneia dintre aceste serii (acizii nucleici). Aceasta înseamnă că în absenţa proteinelor histonice imposibile în lipsa argininei, nu se poate discuta despre acizi nucleici bine structuraţi şi deci nici despre cod genetic. Deci, se recunoaşte în molecula argininei una dintre condiţiile existenţei însuşi a codului genetic. La data includerii sale printre aminoacizii codificabili, arginina nu putea proveni (ca şi astăzi de altfel) decît prin derivatizare, iar aceasta nu putea porni decît de la ornitină (I). Cu toate acestea, codul genetic a inclus nu precursorul, ci derivatul, deşi altor aminoacizi tocmai calitatea de precursor le-a asigurat codificabilitatea (aceasta este regula generală a formării codului genetic). Revenind la această cale metabolică se remarcă existenţa a trei zone structurale (noatle în figură prin I, II, III şi încadrate în dreptunghiuri de linii punctate) corespunzînd posibilităţii de realizare a reacţiilor caracteristice căii metabolice (III), posibilităţii de fixare prin L_p sau alte legături caracteristice structurii alfa aminoacidice (I) şi separării specifice a celor două zone (I şi III) printr-o catenă de trei atomi de carbon. Structuri de aminoacizi omologi inferiori în care zonele I şi III sînt separate printr-o singură grupare CH_2 se cunosc pînă în prezent pentru ornitină (I) şi citrulină (II) fiind vorba despre compuşii (IV) şi respectiv (V) şi (VI) (ultimii doi fiind după cum se observă o pereche redox). Compuşii (IV) şi (VI), deşi aminoacizi necodificabili, fac parte din antibioticul polipeptidic ciclic, viomicina, sintetizat de *Streptomyces punicens;* compusul (V) albizziina fiind izolat din planta *Albizzia lophanta* (familia Leguminoase). Cei doi compuşi (V) şi (VI) pot fi sintetizaţi pe căi diferite, nu neapărat prin procese de hidrogenare — dehidrogenare. Structurile lor rămîn, însă, îndeaproape înrudite şi prezenţa lor în împrejurări atît de comune (participare la structura aceleiaşi molecule) ridică problema considerării lor în şi de către biosistem ca omologi. Această precizare ar constitui un punct important pentru definirea mai exactă a bioinformaţiei ca specie particulară de informaţie. Esenţială pentru compuşii (IV), (V), (VI) şi (VII) (component al multor

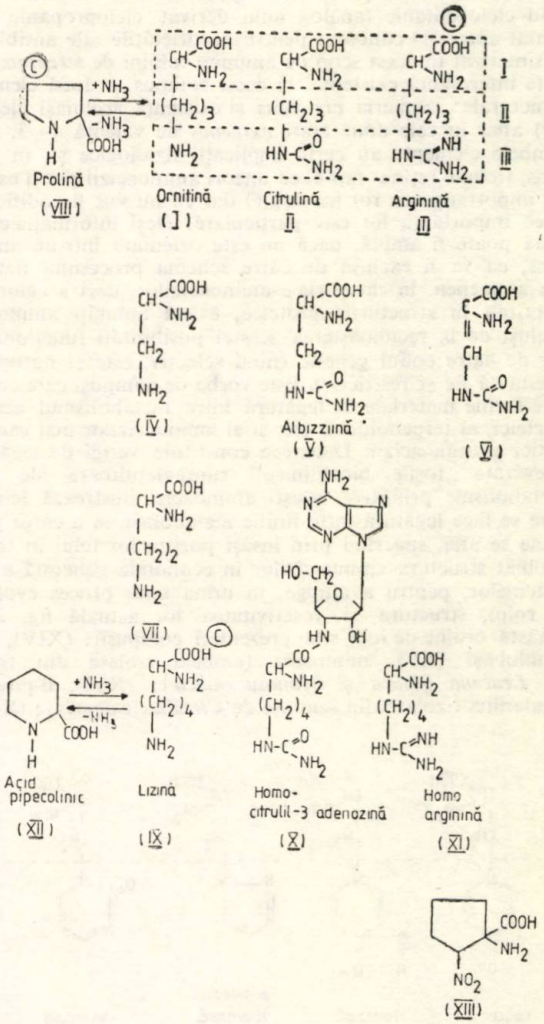


Fig. 1

antibiotice) [2] rămîne constatarea funcţiunii lor antibiotice. Este, deci, de reţinut că omologii inferiori, folosiţi în relaţii antibiotice, nu pot face obiect de codificare. Revenind la compusul (I), ornitina, se observă că ea este încă o dată ocolită de codificarea ca precursosr, însă considerată interesantă ca derivat. Este vorba de compusul (VIII), prolina, care este aminoacid codificabil (în fig. 1 toţi aminoacizii codificabili au fost marcaţi cu sigla ©) care se află, în raport cu ornitina, în relaţie de derivare prin ciclizare (cu eliminare de amoniac). Interesant de remarcat faptul că procesul invers (deciclizarea) ar avea într-o catenă polipeptidică efectul substituţiei prolinei prin ornitină (perceptibil în primul rînd prin relaxarea structurii polipeptidice tensionate la nivelul prolinei). Un caz absolut invers de aplicare a regulii derivării îl reprezintă omologul superior al ornitinei, lizina (IX). Aceasta este un aminoacid codificabil în timp ce compusul de ciclizare, acidul pipecolinic (XII), nu este, deşi raportul dintre el şi lizină este cel dintre ornitină şi protină. Se constată, la acelaşi grad de omologie, existenţa în seria citrulinei a unui derivat deosebit de interesant, homocitrulil-adenozina (X). Legătura acestui compus cu structurarea polipeptidică nu pare să mai necesite comentarii; importantă rămîne concluzia că, deşi inscriptibilă într-o structură polipeptidică, homocitrulina nu este un aminoacid codificabil. Aceeaşi concluzie rămîne valabilă şi pentru compusul (XI) homoarginina (izolată din seminţe de *Lathyrus sativus, cicera* şi *clymenum*) În seria omologilor superiori: lizina (VIII), homocitrulina (IX) şi homoarginina (X), nu se manifestă efecte

antibiotice. Încheind prezentarea omologilor aminoacizilor implicaţi în realizarea ciclului Krebs (ureogen), se reţine pentru albizzină rolul de inhibitor al unor enzime (glutaminaza, glutamil ARN sintetaza). Tot din categoria compuşilor inhibitivi face parte şi compusul (XIII) un alfa-aminoacid ciclopentanic (analog unui derivat ciclopropanic prezentat anterior) cunoscut pentru proprietăţile sale antibiotice şi sintetizat în acest scop de anumite tulpini de *streptomyces*. Este interesantă existenţa, la acest compus, a două elemente structurale: izomeria *cis-trans* şi existenţa aceluiaşi element (N) aflat în cele două stări *extreme* de valenţă (—3, +5). Ambele elemente au certe implicaţii fiziologice şi, în acest sens, trebuie reţinut faptul că uneori aminoacizii pot fi extrem de importanţi (cu rol fiziologic) dar că nu vor fi codificabili dacă importanţa lor este particulară. Deşi informaţia conţinută poate fi amplă, dacă nu este orientată într-un anumit sens, ea va fi exclusă de către schema procesului natural. De asemenea, în categoria α-aminoacizilor, deci a celor inscriptibili în structurile proteice, există anumiţi aminoacizi excluşi de la recunoaşterea acestei posibilităţi funcţionale a lor de către codul genetic (fiind selectiv, este şi normal ca acesta să fie şi restrictiv). Este vorba de compuşi care constituie forme materiale de legătură între metabolismul acizilor nucleici, al terpenoidelor etc. şi al aminoacizilor mai caracteristici α-aminoacizii. Deoarece constituie verigi de legătură, adevărate „fosile biochimice" supravieţuitoare ale unor metabolisme primitive, aceşti aminoacizi ilustrează felul în care se face legătura între liniile metabolice, la a căror joncţiune se află, sugerînd prin însăşi poziţia lor felul în care a evoluat structura aminoacizilor în economia generală a biosistemelor, pentru a ajunge, în urma unui proces evolutiv, la rolul, structura şi reactivitatea lor actuală fig. 2. În această ordine de idei sînt prezentaţi compuşii: (XIV), leucenolul şi (XV), mimozina (ambele izolate din frunze de *Leucena glauca* şi *Mimosa pudica)*; (XVI), ß-pirazolil N-alanina (izolată din seminţe de *Citrullus vulgaris)*; (XVII),

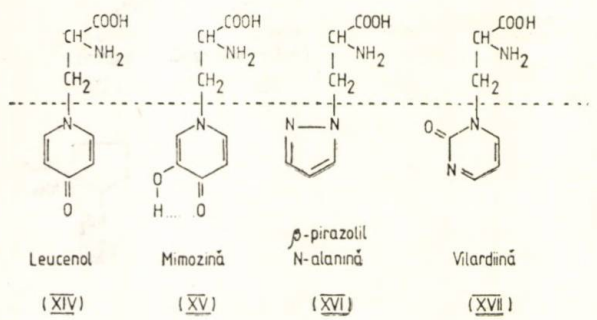


Fig. 2a

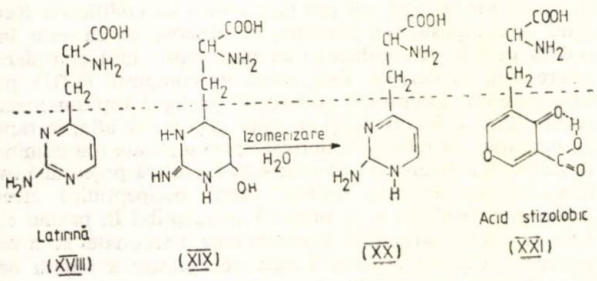
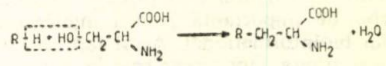
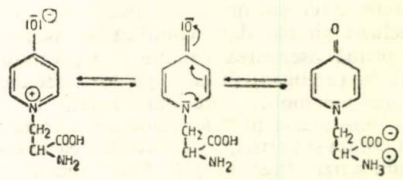


Fig. 2b

vilardiina (izolată din *Accacia willardiana)*; (XVII), latirina (izolată din *Lathyrus tingitanus)*; (XIX), (izolat din viomicină, antibiotic ciclopeptidic sintetizat de *Aspergillus wentii)* şi (XX), acidul stizolobic (izolat din diferite organe de *Stizolobium hassjoo, deeringianum, utilis* şi *sp.)* Toţi aceşti compuşi se caracterizează prin faptul că: a) prezintă două zone structurale foarte distincte (care, în figura 2, au fost delimitate printr-o linie punctată): o zonă heterociclică şi o zonă alfa-aminoacidică; b) toţi compuşii reprezintă aminoacizi necodificabili; c) cu două excepţii: compuşii (XVI) şi (XX) reprezintă evocări metabolice foarte sugestive (care de altfel vor fi detaliate). În privinţa zonei structurale alfa-aminoacidice se remarcă faptul că toţi aceşti compuşi sînt derivaţi heterociclici şi alaninei (mai exact derivaţi ß-alaninici). Dacă se va proceda la scrierea lor ca derivaţi ai alaninei, formarea lor va putea fi descrisă prin următorul tip de reacţie generală:



În această schemă de reacţie derivarea din alanină ar decurge prin eliminarea apei între o moleculă de treonină şi o moleculă din derivatul heterociclic considerat. Deşi o asemenea schemă s-a dovedit a fi exclusă în cazul formării unor derivaţi beta-alaninici (aşa cum s-a demonstrat şi arătat anterior în cazul triptofanului), în situaţia de faţă ea este obligatorie, cel puţin pentru primii patru compuşi, la care procesul eliminării atomului de hidrogen cu o grupare oxidril este foarte bine cunoscut, demonstrat şi fundamental pentru formarea unei clase foarte importante de compuşi (nucleotide). Din acest motiv, eliminarea a fost numită de tip nucleotidic. În mod particular, aminoacizii (XIV) şi (XV) se caracterizează prin legătura lor cu metabolismul piridinic şi cu posibilitatea dublei lor amfionizări. În acest fel, în funcţie de *p*H-ul mediului există posibilitatea formării la catena polipeptidică a unui radical, fie neionizat, fie ionizat (şi totodată aromatic). Acest fapt este ilustrat prin schema:



În asemenea condiţii, apare posibilitatea ca tenei polipeptidice de a răspunde unei schimbări a polarităţii mediului printr-o structură adecvată. Asemenea restructurare constituie un act informaţional (informaţia din mediu s-a materializat printr-o structură specifică a lanţului polipeptidic care înregistrează astfel noua situaţie). Compusul XVI reprezintă o interesantă verigă de legătură cu metabolismul pirazolului şi provine tot dintr-un proces de eliminare „nucleotidică". În fine, vilardiina (XVII) nu numai că reprezintă un caz de eliminare de tip nucleotidic, dar conţine, ca parte heterociclică, o bază *pirimidică*, radicalului alfa-aminoacidic fiind legat la heterociclu exact ca în nucleotide. Acesta ar fi „treonin —nucleotidul" derivat de la uracil, întocmai cum dezoxiribo — şi ribonucleotidele derivă de la uracil şi dezoxiriboză şi riboză.

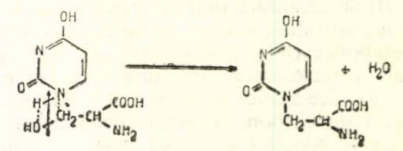


Fig. 3

Acest proces reprezintă o verigă de legătură a metabolismului aminoacizilor cu cel al acizilor nucleici. Faptul că este vorba de o pirimidină este deosebit de important, deoarece, astfel, se observă că este vorba de metabolismul primelor, celor mai simple baze nucleice, adică al compuşilor de la începutul acestui metabolism. În plus, în acest fel, legătura se face tocmai prin pirimidina care diferenţiază ARN de ADN (uracilul fiind componentul exclusiv al ARN). Este deosebit de semnificativ faptul că, pînă în prezent, timina nu este cunoscută pentru formarea unor asemenea compuşi naturali. Trecerea la compuşi heterociclici cu legătura C—C între cele două zone structurale nu însemnează şi ieşirea din cadrul metabolismului pirimidinic. Se constată, în aceste situaţii, existenţa a două elemente structurale foarte caracteristice:

a) grefarea radicalului β-alanil (zona α-aminoacidică) are loc în poziția *o-* față de atomul de azot (și anume acolo unde în moleculele pirimidinelor se grupează grupe OH sau NH_2 atunci cînd se formează baze nucleice); b) ambii compuși pirimidinici prezentați (XVIII și XIX-XX) conțin la atomul de carbon ciclic dintre cei doi atomi de azot o grupare NH_2. Pentru compușii (XVIII) și (XIX) (care poate fi echivalent și cu XX), radicalul β-alanilic este fixat în poziția menționată mai sus și nu în poziția para, adică la atomul de azot unde datorită structurii ar fi fost posibilă o reacție de formare prin eliminare nucleotidică de apă (conform schemei treonin-nucleotidice prezentată anterior). Acest fapt dovedește că există un semn metabolic major care se manifestă contrar reactivității chimice generale (eliminare nucleotidică). Este, deci, vorba de un proces chimic orientat conform exigențelor biosistemului adică un proces biochimic. Așa cum reactivitatea chimică generală este odată acceptată de biosistem, (compușii XIV, XV, XVI și XVII), altă dată este respinsă, (compușii XVIII, XIX–XX și XXI). În cazul compusului (XX), acidul stizolobic, de asemenea există o zonă α-aminoacidică (β-alanilică) grefată la un heterociclu. În acest caz, care iese din cadrul metabolismului acizilor nucleici, este interesant să se rețină corelația cu acidul chelidonic format, ca și acidul stizolobic, într-un taxon de tip vegetal. Aceleași considerații care au fost făcute la mimozină și leucenol, referitoare la amfionismul radicalic se mențin și în cazul acidului stizolobic, conform schemei:

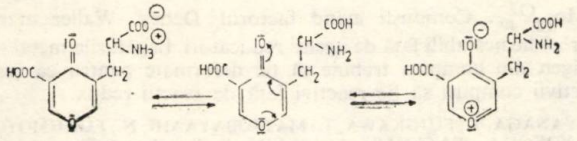


Fig. 4

Un ultim exemplu de asemenea „fosile biochimice", aminoacidul echinulina (XXI) (produs de *Aspergillus glaucus* în al cărui mediu de cultură se găsește) este un punct material de legătură între metabolismul aminoacizilor și cel al compușilor izoprenici [3].

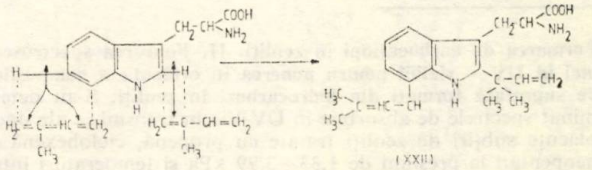


Fig. 5

Examinarea structurii sale sugerează, în termenii chimiei organice clasice, formarea din triptofan prin adiție 1,4 și 1,2 a izoprenului în pozițiile 7 și 2 ale nucleului indolic. Acest compus izoprenic azotat cu toate că include în structura sa o informație de o mare valoare nu este selecționat în categoria aminoacizilor codificabili, bioinformația transmisă în acest proces fiind strict orientată spre structurarea proteică. Totuși excluderea compusului din categoria componenților posibili ai polipeptidelor nu este încă o certitudine.

M. ZAMFIR

Bibliografie

1. MICHAL, G., „Biochemical Pathways", F_7, F_8 G_7, G_8 Boehringer Mannheim GMBH, 1987.
2. ZOTTA, V., „Chimia farmaceutică", Ed. Medicală, București, 1985, p. 131.
3. BODEA, C., „Tratat de biochimie vegetală", I, Ed. Academiei R.S.R, 1966, p. 258.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Formarea de carbocationi în zeoliţi. II. Folosirea spectroscopiei în UV – vizibil pentru punerea în evidenţă a compuşilor de suprafaţă formaţi din hidrocarburi în zeoliţi. S-au determinat spectrele de absorbţie în UV-Viz în transmisie ale unor plăcuţe subţiri de zeoliţi tratate cu propenă, ciclohexenă şi neopentan la presiuni de 1,33–3,99 kPa şi temperaturi între cea a camerei şi 570 K, la diferiţi timpi. S-au folosit zeoliţii: HNaY de compoziţie $H_{42}Na_{16}Al_{58}Si_{134}O_{384}$ cu raportul centrilor de aciditate Brönsted/Lewis (B/L) de 0,046; HNaM de compoziţie $H_{6\cdot3}Na_{0,2}Al_{6,5}Si_{41,5}O_{95}$, B/L 3,62 şi HNaZSM5 de compoziţie $H_{1,02}Na_{0\cdot06}Al_{1,08}Si_{94,9}O_{192}$, B/L 2,19. Datele obţinute permit să se studieze formarea unor ioni de carbeniu nesaturaţi care rezultă la adsorbţia sau/şi reacţia hidrocarburilor pe zeoliţi, variaţia concentraţiei superficiale a acestor ioni în timp şi cu temperatura, să se urmărească reacţiile de suprafaţă a ionilor de carbeniu şi să se aprecieze nesaturarea prezentă în stratul adsorbit. S-au folosit trei tipuri de algoritmii pentru a realiza deconvoluţia spectrelor de absorbţie (descompunerea lor în benzile individuale componente). Structura ionilor nesaturaţi nu poate fi însă stabilită folosind exclusiv aceste date şi metode.

KIRICSI, I., TASI, GY., FEJES, P. şi FÖRSTER, H., Magy. Kém. Folyoirat, **95**, nr. 5, 1989, p. 193.

I.A.

Formarea de carbocationi în zeoliţi. III. Formare de ioni de carbeniu alchilici şi alchenilici din propenă şi zeolitul HNaY. În continuarea unor lucrări anterioare, s-a studiat formarea unor ioni de carbeniu alchilici şi alchenilici în zeoliţi HNaY de diferite acidităţi folosind ca metoda spectroscopia, în UV-Viz şi în IR. Se propune atribuirea numerelor de undă (n.u.) ale benzilor de absorbţie în IR: n.u. = 1635 cm^{-1} vibraţiei C=C a propenei adsorbite pe ionii de Na^+ ai zeolitului, n.u. = 1503 cm^{-1} vibraţiei sistemului alilic al ionilor de carbeniu alchenilici. Din deplasarea benzilor de absorbţie ale grupelor OH acide ale zeolitului în prezenţa C_3H_6 se deduce formarea carbocationului izopropilic cu centre de aciditate Brönsted prin adiţie de protoni. Datele spectroscopice în UV-Viz arată, pe de o parte, că formarea carbocationilor are loc nu numai prin transfer de ioni de hidrură din intermediari de tip alenic pe centre de aciditate Lewis şi că şi mecanismul menţionat mai sus este semnificativ, iar, pe de altă parte, rezultă că odată cu creşterea numărului centrelor de aciditate Brönsted a zeolitului are loc o oligomerizare progresivă prin adiţia ionilor de carbeniu la noi molecule de alchenă. În funcţie de temperatură, se formează alchene cu număr diferit de atomi de carbon în moleculă, care se pot readsorbi pe zeolit, luînd parte la reacţii de izomerizare sau de extragere de H^-, iar la temepraturi mari de cracare, prin scindare în beta; în final, rezultă produse cu grad mărit de substituţie prin grupe alchil.

KIRICSI, I., FEJES, P., TASI, GY, şi FÖRSTER, H., Magy. Kém. Folyóirat, **95**, nr. 5, 1989, p. 199.

I.A.

Formarea de carbocationi în zeoliţi. IV. Chemosorbţia propenei în zeolitul HZSM-5. Prin tratarea termică a zeolitului NH_4-NaZSM-5 la diferite temperaturi s-au obţinut mostre de zeoliţi cu centre de aciditate Brönsted şi Lewis în concentraţii diferite. Prin tratarea cu propenă la presiunea de 1,33 kPa, la temperatura camerei, urmată de încălzire la diferite temperaturi, s-a constatat apariţia unor benzi cu numere de undă de 1535, 1520 şi 1505 cm^{-1} atribuite formării de ioni de carbeniu alchenilici C.C.C (IC). Variaţia intensităţii acestor benzi arată că formarea IC creşte cu temperatura pînă la 420 K; la temperaturi mai ridicate şi evacuarea concomitentă a gazelor, benzile menţionate dispar. Din spectrele în UV-Viz rezultă prezenţa unor ioni de carbeniu de tip monodi- şi trienilic, formaţi în urma oligomerizării. La temperaturi mai înalte (peste 470 K), oligomerii se descompun. Din datele spectrelor în UV–Viz se pot trage concluzii privind nesaturarea ionilor de carbeniu formaţi, dar nu şi informaţi privind structura acestora. Lucrarea prezintă interpretarea fenomenelor constatate în funcţie de caracterul de acidi tate a mostrelor de zeolit studiate, precum şi comparaţi cu rezultate obţinute pe alte tipuri de zeolit.

KIRICSI, I., FEJES, P., TASI, GY. şi FÖRSTER, H., Magy. Kém. Folyóirat, **95**, nr. 5, 1989, p. 207

I.A.

Intensităţi anormale ale vîrfurilor în EXAFS ale unor compuşi polinucleari de molibden. În cursul studiilor EXAFS (Extended X-ray Absorbtion Fine Structure) unor compuşi polinucleari de molibden şi wolfram, în soluţii, autorii au observat un fenomen neuzual, anume că vîrfurile pentru legăturile Mo-O sînt puternic perceptibile în reprezentările Fourier pentru $Mo_6O_{19}^{2-}$ şi $PMO_{12}O_{40}^{3-}$, în timp ce alţi compuşi de molibden şi wolfram dau vîrfuri de intensitate normală pentru legăturile metal–oxigen. Acest fapt este atribuit unui factor Debey-Waller foarte mare în legăturile respective. Concluzia a fost confirmată de calcule teoretice de simulare şi prin spectroscopie Raman. Măsurători EXARF au fost efectuate şi pentru $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$, $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ şi $PMo_{12}O_{40}^{3-}$. Compuşii avînd factorul Debey -Waller mare par să fie nestabili faţă de agenţi reducători. Legăturile metal – oxigen din compuşi trebuie să fie deformate pentru ca respectivii compuşi să fie reactivi faţă de reacţii redox.

MIYANAGA, T., FUJUKAWA, T., MATSUBAYAAHI, N., FUKUMOTO, T., YOKOI, K. WATANABE, I. şi IKEDA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 6, 1989, p. 1791.

E.B.

Verificarea valorilor parametrilor de topire în condiţii de echilibru a polietilentereftalatului. S-a aplicat metoda roentgenografică şi metoda termografică pentru cercetarea temperaturii, căldurii latente şi entropiei de topire a foliilor şi fibrelor din polietilentereftalat în condiţii de echilibru de faze. Se descrie în detaliu tehnica de lucru şi modul de calcul. Pe baza rezultatelor obţinute se consideră că cele mai probabile valori ale parametrilor studiaţi sînt: temperatura de topire $T = 285 \pm 6°C$ şi căldura latentă de topire $\Delta H_0 = 135 \pm 2$ J/g.

JEZIORNY, A., Polimery, **34**, nr. 5, 1989, p. 210.

T.A.

Interacţiuni între cationul de tris(1,10-fenatrolin)fier (II) şi agenţi tensioactivi: studii de difuziune şi conductanţă. În studii anterioare cu privire la difuziunea cu trasor a $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (phen — 1-10-fenatrolină), în soluţii apoase, autorii au arătat că coeficientul de difuziune cu trasor al cationului în apă descreşte mult în prezenţă de dodecilsulfat de sodiu (NaDS), chiar atunci cînd concentraţia agentului tensioactiv este mai mică decît concentraţia micelară critică (cmc). Prezentul studiu se referă la determinarea coeficienţilor de difuziune cu trasor a $[Fe(phen)_3]^{2+}$ în soluţii apoase de l-hexan-, l-octan-, l-decan şi l-dodecansulfonat de sodiu (NaHSO, NaOSO, NaDeSO şi NaDSO) în soluţii apoase şi la 298,2 K, concentraţiile agenţilor tensioactivi fiind sub cmc. S-a constatat că coeficientul de difuziune descreşte cu creşterea concentraţiei agentului tensioactiv, iar la o concentraţie fixă, el descreşte cu creşterea numărului de atomi de carbon al agentului tensioactiv, ceea ce ilustrează interacţiunile dintre $[Fe(phen)_3]^{2+}$ şi anionii agentului tensioactiv. În studiul efectuat au fost incluse şi rezultatele obţinute anterior cu NaDS ca agent tensioactiv. În domeniul concentraţiei premicelare, în soluţii De NaDS şi NaDSO, raza Stokes a $[Fe(phen)_3]^{2+}$ este mai mare decît cea a micelelor de NaDS; în soluţii 30 şi 40 mM de NaDeSO, raza Stokes a $[Fe(phen)_3]^{2+}$ este foarte apropiată de cea a micelelor de NaDeS. Informaţii suplimentare au fost obţinute prin măsurarea conductanţei soluţiilor. Conductivităţile soluţiilor de NaDSO şi NaDS au fost măsurate la 298,2 K, în prezenţă şi în absenţă de $[Fe(phen)_3]SO_4$. În prezenţă de $[Fe(phen)_3]SO_4$, conductivităţile molare ale agenţilor tensioactivi descresc, apoi cresc,

ca în final să crească din nou odată cu creşterea concentraţiei agentului tensioactiv. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele publicate de alţi cercetători.

TOMINAGA, T., MARUYAMA, T., KOSHIBA, T. şi YAMAMOTO, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn, **62**, nr. 6, 1989, p. 1745.

E.B.

Adsorbţia fizică pentru procese de separare. Metodologia experimentală şi aproximarea modelistică ale problemelor de echilibru. Fenomenul de adsorbţie a dobîndit în ultimii ani o importanţă crescîndă, ţinînd seamă de rolul pe care îl are în cataliza eterogenă şi în variate procese de separare şi purificare. Aceasta a condus la o intensificare a studiilor experimentale şi teoretice în scopul caracterizării interacţiunilor între suprafaţa solidă şi moleculele adsorbite şi în vederea formulării unor modele capabile să simuleze eficient unităţile industriale de separare. În articol se prezintă principalele tehnici experimentale folosite pentru studiul echilibrelor de adsorbţie a unor sisteme mono- şi multicomponente la procesele de separare, cu referinţe speciale la cazul în care solidul adsorbant se găseşte în condiţii de saturare. Sînt ilustrate principalele modele matematice folosite pentru descrierea acestui fenomen şi se confruntă unele date experimentale cu previziunile diferitelor modele matematice, cu scopul de a scoate în evidenţă diversa valabilitate şi diversele domenii de aplicare. Valabilitatea modelelor descrise a fost verificată confruntînd previziunile cu date experimentale relative la sistemul *p*-xilen, *m*-xilen şi toluen, în fază de vapori, la 150°C şi presiune atmosferică, adsorbit pe zeolit Y schimbat totalmente cu potasiu. Acest sistem este folosit în procesul de separare a amestecului *p*-xilen/*m*-xilen, în care toluenul are funcţia de desorbant. Consideraţiile făcute sînt valabile atît pentru modelele derivate din aproximarea termodinamică clasică, cît şi pentru cele derivate din aproximarea termodinamică statistică. Reiese că, pornind de la metodologii diverse, se ajunge la rezultate substanţial analoge.

GAMBA, G., ROTA, R., MASI, M. şi STORTI, G., Chim. Ind. (Milano), 71, nr. 6, 1989, p. 60.

E.B.

Cinetica preparării trimetilolpropanului prin reacţia formaldehidei cu butiraldehida. Pe baza unor presupuneri privind mecanismul reacţiei formaldehidei cu butiraldehida în mediu apos, în prezenţă de hidroxid de calciu, s-a elaborat un model matematic ce constă din şapte ecuaţii de viteză care descriu formarea trimetilolpropanului şi a unor produse secundare. S-a neglijat condensarea autocatalitică a formaldehidei şi de aceea experimentarea s-a condus în prezenţă de borax, care este un inhibitor al acestei reacţii. Datele cinetice s-au obţinut prin determinarea în timp a concentraţiilor de reactanţi şi produse de reacţie, în experimente discontinue, conduse în condiţii de reacţie diferite. Viteza de formare a intermediarilor labili, care nu au putut fi determinaţi analitic, s-a calculat prin rezolvarea unui sistem de ecuaţii diferenţiale conform modelului menţionat. Condensarea reversibilă a butiraldehidei şi reacţia Cannizzaro a formaldehidei s-au urmărit în experimente speciale. Modelul elaborat a fost verificat prin compararea datelor experimentale obţinute într-un reactor de pilot, continuu, cu agitare, cu datele calculate, găsindu-se o concordanţă bună.

VANKO, I., KOMORA, L. şi SAKALOS, S., Chem. Prům., 39, nr. 5, 1989, p. 245.

T.A.

Cercetări cu privire la influenţa unei fixări pe suport din Al_2O_3 asupra gradului de dispersie şi activităţii de cracare a unor metode platinice. Printre multitudinea de sisteme catalitice disponibile pentru procesul de reformare, s-a remarcat în mod special platina cu conţinut de iridiu pe suport de oxid de aluminiu. Deoarece elementele ruteniu, rodiu şi osmiu pot fi considerate „omologi ai iridiului", în sensul că sînt metale cu puncte de topire foarte ridicate, cu o netă activitate de cracare hidrogenolitică, s-a ridicat problema înlocuirii iridiului cu aceste metale. În acest scop a fost efectuată o cercetare cu privire la dispersia şi activitatea de hidrogenoliză a metanului manifestate de platină, iridiu, ruteniu, rodiu şi osmiu, ca atare sau pe suport de γ-Al_2O_3. S-a constatat că pulberile acestor metale au activitatea specifică în următoarea descreştere $OS \geqslant Ru > Rh > Ir \geqslant Pt$, pe cînd la catalizatorii pe suport, activitatea specifică descreşte în ordinea $Rh > Ru > Ir > Os \geqslant Pt$. În comparaţie cu catalizatorii fără suport, la catalizatorii pe suport se constată o deplasare a maximei activităţi la hidrogenoliză de la metalele din grupa VIII/1 la cele din grupa VIII/2. Funcţie de poziţia metalelor în sistemul periodic al elementelor, există o influenţă diferenţială a gradului de dispersie asupra rezistenţei optime a legăturii metal—etan. Datorită stabilităţii termice reduse, osmiul nu poate intra în discuţie ca înlocuitor al iridiului. Deoarece la rodiu creşterea activităţii cauzată de fixarea pe suport este sensibil mai mică, în comparaţie cu iridiul, folosirea rodiului în locul iridiului, în catalizatorii bimetalici de reformare prezintă perspective. Situaţia este similară pentru ruteniu.

ENGELS, G., LAUSCH, H., SCHUSTER, L. şi WILDE, M., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, 1989, p. 345.

E.B.

Studiul compoziţiei catalizatorilor metalici la fabricarea acidului tereftalic. S-a efectuat un studiu fizico-chimic al compoziţiei şi modificării catalizatorilor metalici în procesul de oxidare a *p*-xilenului la acid tereftalic, cu oxigen molecular, într-un sistem bifazic hidrocarbură—apă. S-a pus la punct metodologia analizei cantitative a liganzilor organici în catalizatorii metalici complecşi. Principiul metodei constă din înlocuirea ligandului cu Chelaton I în mediu de piridină. Acizii puşi în libertate s-au determinat prin cromatografie de gaze, sub formă de esteri metilici. Cu ajutorul măsurătărilor potenţiometrice s-a constatat că într-un amestec ce conţine *p*-xilen, apă, acid *p*-toluic şi $CoBr_2$ rezultă cantităţi mici de toluat de cobalt a cărui formare se accentuează în prezenţă de hidroxid de sodiu, dar nu duce la creşterea semnificativă a concentraţiei sării de Co în fază organică. Dacă în sistemul menţionat se află în locul $CoBr_2$ un amestec de acetat de Co(II) şi Co(III), ultimul este transferat practic cantitativ în faza organică cu ajutorul acidului *p*-toluic.

KASZONYI, A., CVENGROSOVA, Z. şi HRONEC, M., Chem. Prům., 39, nr. 5, 1989, p. 228.

T.A.

O comparaţie a solvenţilor pentru crioscopie în domeniul hidrocarburilor. Dintre metodele de determinare a masei moleculare la hidrocarburi, aplicaţie largă are crioscopia. Măsurarea coborîrii punctului de congelare se mai face, însă, numai rareori cu aparatura tradiţională Beckmann, deoarece diferite îmbunătăţiri aduse au condus la un mod de lucru mai raţional, cu cantităţi mai reduse de substanţă. În schimb, solventul folosit a rămas aproape exclusiv benzenul, datorită proprietăţilor lui adecvate scopului. Dezavantajul acestui solvent este, însă, marea lui toxicitate, precum şi recent descoperita lui acţiune cancerigenă. Aceste considerente au condus la căutarea unui alt solvent, adecvat, dar mai puţin periculos. Ca alternative au fost consideraţi ciclohexanul, deja folosit în ultimii ani pentru determinări crioscopice, şi *p*-xilenul. Cercetarea celor trei solvenţi a fost efectuată într-o aparatură de rutină cu substanţe etalon şi amestecuri de substanţe. S-a constatat că cicloxehanul poate fi folosit numai în mod limitat, deoarece de cele mai multe ori apar devieri destul de mari, în plus sau în minus. În schimb, *p*-xilenul conduce la valori mai exacte decît benzenul. O altă îmbunătăţire a fost realizată cu ajutorul unor relaţii în care se ţine seamă de proporţia de solvent conţinută în probă. (De obicei, conţinutul de solvent din probă se determină prin cromatografia de gaze).

MEISSNER, W., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 8, 1989, p. 348

E.B.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea compuşilor oxigenaţi din benzine. Analiza compuşilor oxigenaţi din benzine este importantă datorită limitelor impuse în folosirea alcoolilor şi eterilor pentru îmbunătăţirea cifrei octanice a benzinei fără plumb. Amestecurile de compuşi oxigenaţi pot fi identificate şi măsurate cantitativ, fără a fi anterior separate, prin rezonanţă magnetică nucleară. Metoda de analiză, simplă şi rapidă, poate fi efectuată cu un preţ redus, fără a necesita aparatură specifică. Analiza se bazează pe avantajul adus de lipsa unui semnal în spectrul ^{1}H-RMN al benzinelor în domeniul 3—4 p.p.m., unde absorb atomi de hidrogen în poziţie α faţă de un atom de oxigen. Adăugarea unui standard intern (CH_2Cl_2 sau CH_3NO_2) permite stabilirea unor curbe de calibrare lineare cu coeficienţi de corelare 0,998 şi 0,9995. Limita de determinare a metodei depinde de aparatul folosit şi de compusul ce urmează a fi determinat, fiind de regulă foarte bună (> 0,1 v pentru MTBE).

GALTIERI, A. şi VECCHI, C., Riv. dei Comb., **43**, nr. 5, 1989, p. 171.

T.S.

Extracţia cu solvent a indiului cu 3-hidroxi-2-metil-1-fenil-4-piridonă. Separarea şi/sau concentrarea indiului cu 4-piridone prezintă interes teoretic şi practic. Autorii au investigat extracţia indiului (III) cu 3-hidroxi-2-metil-1-fenil-4-piridonă (HMPP) la 25 ± 0,1°C şi la o tărie ionică de 0,2. Din structura compusului HMPP reiese că în echilibrele acid-bază sînt implicate trei specii, anume H_2L^+, HL *şi* L^-, în care prin L s-a notat partea nedizolvabilă a HMPP, constantele pentru disocierea de proton fiind K_{a1} şi K_{a2}. Valorile acestor constante, determinate spectrofotometric, au fost 3,02, respectiv 9,56. Se dau expresiilor pentru coeficientul de repartiţie a HMPP între o fază apoasă şi o fază de 1,e-dicloretan. S-a stabilit că valoarea acestui coeficient este log K_R = = 1,35. Valorile pentru constante de extracţie, K_{Ex}, constanta totală de formare, I_3, şi constanta de repartiţie a complexului In (III)-HMPP, K_{RC}, au fost determinate a fi: 10g K_{Ex} = 2,16, log β_3 = 32,63 şi log K_{RC} log 2,26. Se conclude din rezultatele obţinute că valoarea constantei totale de formare a complexului In(III)-HMPP este foarte mare, dar cea a coeficientului de repartiţie a HMPP şi cea a constantei de repartiţie a complexului sînt sub aşteptări. Aceste două valori pot fi mărite, de exemplu prin introducerea unei grupe hidrofobe în molecula de HMPP, mărind în modul acesta aplicabilitatea în practică a HMPP ca extractant.

ISHII, H., NUMAO, S. şi ODASHIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 6, 1989, p. 1817.

E.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Prepararea unor materiale compozite din poli(alcool vinilic) cu Cu_2O şi Cu. Dispersiile coloidale obţinute prin reducerea chimică a sărurilor de cupru (II) în soluţie apoasă, în prezenţa sau în absenţa unui agent protector polimeric, au aplicaţii interesante. Ionii Cu^{2+} şi poli(alcoolul vinilic) reacţionează la pH ≥6 formînd complecşi Cu^{2+}-PAV, de culoare verde, care au fost identificaţi a fi complecşi polinucleari de $Cu(OH)_2$, incluşi hidrofobic în PAV. Reducerea chimică a acestor complecşi a fost studiată de autori, folosind hidrazina drept reducător. Au rezultat hidrosoli stabili la aer şi anume Cu_2O-PAV, cînd raportul [hidrazină]/[Cu^{2+}] este de 1—3, şi Cu-PAV, cînd raportul este 15 sau mai mare, culoarea respectivilor complecşi fiind brună-roşcată şi neagră-cenuşie. Diametrul mediu al particulelor de Cu, în probele cu $R > 15$, este constant în jur de 300 Å, pe cînd cel al particulelor cu $R = 1$ este în jur de 200 Å. Se remarcă tendinţa de descreştere a diametrului atunci cînd R creşte. Se consideră că are loc un proces de creştere a mărimii particulelor în timpul reducerilor $Cu(OH)_2$ la Cu_2O şi Cu_2O la Cu de către hidrazină, în prezenţă de PAV, ceea ce sugerează o reorganizare la interacţiunile acestor particule cu PAV, în fiecare etapă de reducere.

YOCOI, H., KADOWARI, A. şi IKOMA, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 6, 1989, p. 1698.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Aldolizarea acetonei cu formaldehidă cu obţinerea unor intermediari importanţi pentru chimicale speciale. S-a investigat influenţa concentraţiei de NaOH folosit drept catalizator alcalin, în intervalul $5{,}10^{-5}$ — 5.10^{-3} mol. l^{-1}, influenţa concentraţiei iniţiale de reactanţi şi a temperaturii de reacţie în intervalul 25—140°C, asupra aldolizării acetonei cu formaldehidă, în fază lichidă. S-a constatat că echilibrul se stabileşte rapid, deja la temperatura de 50°C. În amestecul de reacţie, pe lîngă formaldehidă nereacţionată, s-a găsit 4-hidroxi-2-butanonă, produs principal, cu randament de 70% faţă de formaldehida reacţionată; acest produs este un intermediar important pentru sinteză de vitamine şi substanţe odorante. S-au format de asemenea 3-buten-2-onă şi 4-hidroxi-3-hidroximetil-2-butanonă. Din măsurătorile cinetice efectuate s-au calculat constantele de viteză şi energiile de activare pentru reacţiile ce au loc. Modelul cinetic propus este confirmat printr-o bună coincidenţă a datelor experimentale şi a celor calculate. Produsele s-au analizat prin gazcromatografie de gaze, metoda de analiză fiind descrisă în detaliu.

SKODA, A. şi MRAVEC, D., Chem. Prům., **39**, nr. 5, 1989, p. 236.

T.A.

Reacţiile sărurilor de sodiu ale tosilhidrazonelor 2- şi 3-tiofencarbaldehidelor, 1-metil-2-pirolcarbaldehidei şi furfuralului cu acrilonitril. Există multe publicaţii cu privire la chimia tosilhidrazonelor conjugate cu părţi olefinice, aromatice sau carbonilice din diverse molecule, dar se cunoaşte relativ puţin despre chimia tosilhidrazonelor conjugate cu părţi heterociclice. În cadrul studiilor lor, autorii au investigat reacţiile tosilhidrazonelor conjugate cu părţi tiofenice, pirolitice şi furanice cu acrilonitril. Ei au constatat că reacţiile sărurilor de sodiu ale tosilhidrazonelor diferitelor aldehide heteroaromatice (2- şi 3-tiofencarbaldehidele 1-metil-2-pirol-carbaldehida şi furfuralul) cu acrilonitril, în cantităţi echimoleculare, conduc la derivaţi ai ciclopropanului, ca produse secundare, şi cantităţi reduse de derivaţi ai pirazolului. Dacă acrilonitrilul se găseşte în raport molar de 10:1, derivaţii pirazolului reprezintă produsele principale. Structurile compuşilor au fost deduse pe baza proprietăţilor lor spectrale şi a comparaţiei dintre spectrele lor RMN cu cele ale unor compuşi analogi. Se fac consideraţii asupra mecanismelor de reacţii.

SAITO, K., SATO, T., ISHIHARA, H. şi TAKAHASHI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 6, 1989, p. 1925.

E.B.

Prepararea unor oligomeri acrilici cu funcţionalitate predeterminată. O răşină solidă de acoperire trebuie să aibă o masă moleculară mică (≤2000) pentru a putea da o soluţie pulverizabilă cu viscozitate scăzută şi trebuie să conţină un număr satisfăcător de grupe active chimic pentru a putea fi supusă ulterior unei extinderi de catenă sau unei reticulări. Oligomerii funcţionali cu proprietăţi adecvate pentru acoperiri solide pot fi obţinuţi prin polimerizare radicalică folosind un agent de transfer de catenă sau prin temperaturi ridicate sau prin combinarea ambelor procedee. În articol se descrie prepararea unor oligomeri conţinînd cantităţi controlate de grupe carboxilice, prin copolimerizarea unui metacrilat de alchil, anume metacrilatul de butil (MAB), şi acid acrilic (AA) sau prin homopolimerizarea MAB, folosind un iniţiator carboxilic şi un agent de transfer de catenă. Două căi au fost urmate pentru obţinerea oligomerilor de înaltă funcţionalitate. După una din căi, un amestec 80:20 de MAB/AA a fost supus polimerizării în prezenţa diferitelor cantităţi de *n*-dodecilmercaptan, ca agent de transfer de catenă. Experienţele au fost efectuate într-un amestec 4:1 de *o*-xilen / izobutanol, cu α, α'-azobisizobutironitril (AIBN), ca iniţiator, la 60°C. După cealaltă cale, au fost preparaţi oligomeri acrilici funcţionali prin homopolimerizarea MAB în prezenţă de 4, 4'-azobis-(acid cianopentanoic) (ACPA), ca iniţiator, şi acid tioglicolic (ATG), ca agent de transfer. Compoziţia copolimerilor a fost determinată atît prin ^{1}H-RMN, cît şi prin titrări potenţiometrice a grupelor carboxilice. S-au stabilit raporturile de reactivitate ale sistemelor MAB/AA şi

dependența numărului mediu de funcționalitate carboxilică de masa moleculară și de compoziția amestecului supus polimerizării. Se arată că folosirea unui inițiator funcțional și/sau unui agent de transfer reprezintă o cale adecvată pentru un mai bun control al gradului de funcționalitate și al distribuției grupelor carbonilice în oligomeri.

BIGOGNO, A., CIONI, L., RUGGERI, G. și CIARDELLI, F., Chim. Ind. (Milano), **71**, nr. 7—8, 1989, p. 42.

E.B.

Sinteza și caracterizarea polidibenziloxifosfazenului. În vederea obținerii unor noi poliorganofosfazene — polimeri în care unitatea catenei de polimer se repetă o constituie gruparea $\rangle P{=}N-$, s-a sintetizat polidiclorfosfazen prin polimerizare termică, în vid, la 250°C timp de 40—50 ore, a hexaclorociclotrifosfazenului. Atomii de clor au fost apoi substituiți cu grupe benzil prin reacția cu benzilat de sodiu. Din studiul parametrilor efectuat, s-a constatat că substituția completă a atomilor de clor se realizează dacă la soluția benzenică de polidiclorfosfazen se adaugă o soluție de benzilat de sodiu în dioxan la 60°C, după care temperatura se ridică treptat la 100°C, cu distilarea benzenului și adăugarea concomitentă de dioxan pentru menținerea volumului constant. Polimerul obținut s-a caracterizat prin spectre în IR, spectre $^{31}P-RMN$ și $^{1}H-RMN$, prin măsurători viscozimetrice și determinări ale maselor moleculare. S-a constatat că polimerul obținut are masă moleculară de $0,4-10.10^5$.

SULKOWSKI, W., KIREEV, V. V., ZINOVIC, Z. K. și DAVTJAN, A. G., Polimery, **34**, nr. 5, 1989, p. 207.

T.A.

Ionul uranil, un catalizator foarte eficient pentru formarea unei legături internucleotidice. Anterior, autorii au stabilit că ionii de metal, ca Pb^{2+} și Zn^{2+}, catalizează oligomerizarea unor nucleozid-5' — fosforimidazolide și rezultă oligonucleotide, majoritatea dintre aceștia fiind legați 2'—5' internucleozidic. Deși rolul mecanistic al ionului de metal drept catalizator la formarea oligonucleotidei este încă neclar, autorii consideră că ionul de metal ar organiza nucleozid-5'-fosforimidazolida prin coordinare, astfel încît să promoveze formarea legăturii internucleotidice. Ionul de metal poate de asemenea să intensifice nucleofilicitatea grupei OH a nucleotidei. Explorînd alți ioni de metal, s-a observat că ionul uranil este un catalizator foarte eficace pentru formarea oligonucleotidelor, în variate condiții de reacție. El poate cataliza polimerizarea adenozin-5'-fosforimidazolidei în soluție apoasă, cu conversie peste 95% a adenozin-5'-fosforimidazolidei în oligoadenilați, de la dimer la hexadecamer, atunci cînd 1mM de UO_2^{2+} este folosit drept catalizator. Produsele obținute sînt legate 2'—5'. Concentrație în UO_2^{2+} și *p*H-ul mediului influențează lungimea catenei și regioselectivitatea oligoadenilaților rezultați. Concentrații mari de catalizator, ca $UO_2(NO_3)_2 = 12,5$, dau preferențial oligomeri cu catenă scurtă, de la dimer la pentamer, împreună cu cantități mici de oligomeri cu catenă lungă, peste heptameri. Randamentele în oligomeri cu catenă lungă cresc cu descreșterea concentrației în catalizator, atingînd un maxim la 1 mM de $UO_2(NO_3)_2$ și scade substanțial la concentrații mici. Cel mai mare randament în oligoadenilați s-a obținut cu 1—0,25 mM de $UO_2(NO_3)_2$. Regioselectivitatea 2'—5' a oligoadenilaților s-a menținut aceeași la toate concentrațiile în catalizator. Formarea oligoadenilaților a fost sensibil intensificată la *p*H = 6,5 și crește cu cît *p*H-ul mediului crește, *p*H-ul optim pentru polimerizare în vederea obținerii oligoadenilaților legați 2'—5', fiind în jur de *p*H = 7,5. Cînd reacția are loc la valori mai mari de *p*H = 8,9, atît viteza de hidroliză a fosforimidazolidei cît și formarea legăturii internucleotidice slăbesc.

SAWAI, H., KURODA, K. și HOJO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 6, 1989, p. 2018.

E.B

O nouă clasă de antiinflamatoare steroidice locale. S-a sintetizat cea mai nouă serie de derivați stereoidici substituiți în poziția C_{16} a ciclului steroidic cu un carboxiester sau cu o amidă și s-a evaluat din punctul de vedere al activității, comparativ cu prednisolonul. Sinteza tuturor compușilor a avut ca bază prednisolonul și a continuat via compusul 16,17-dehidrosteroidic. Prin tratarea prednisolonului cu ortoacetat de trietil, în prezența *p*-toluensulfonatului de piridiniu s-a obținut 17,21-ortoacetatul. Scindarea ortoesterului cu o soluție de acid acetic 1%, la temperatura camerei, a permis formarea, cu randament, a derivatului 17-acetat, ca produs major. Acetilarea ulterioară a condus la 17,21-diacetat, care, printr-o reacție de eliminare aciloxi, în prezența acetatului de potasiu anhidru, a format 21-acetoxi-11 β-hidroxi-3,2-dioxo-pregna-1,4,16-triena *(10)*. Din aceasta, prin hidrocianare cu cianură de potasiu, s-a obținut 21-acetoxti -16 α-cian-11 β, 21-dihidroxi-3,20-dioxo-1,4-pregnadiana *(11)*. Derivatul carboxamidic *7* s-a obținut prin hidroliza acidă a ultimului compus. Din *11* s-a preparat compusul *12*; 21-tetrahidropiranil protejat. Hidroliza compusului *12*, urmată de deprotejare la C_{21} și esterificare, au permis obținerea unui amestec de esteri metilici carboxilați, izomerici, *1* și *2*. Prin înlocuirea grupării acetat din compusul *10* cu o grupare tetrahidropiranilică s-a obținut compusul *13*, care, prin hidroxilare la C_{17}, însoțită de o modificare a procedeului Oliveto și Hersberg, a produs compușii 17- α-hidroxi- 5, 6,8. Dintre aceștia, compusul 5: metil-11-β, 17-α-21-trihidroxi-3,20-dioxo-pregna-1,4-dien- 16 α-carboxilat s-a dovedit a avea o activitate antiinflamatoare mărită, ca urmare a introducerii grupării metilcarboxilat în poziția C_{16} a prednisolonului.

TARAPOREWALA, I. B., KIM. H. P., HEIMAN, A. S. și LEE, H. J., Arzneim. Forsch/Drug Res. **39**, nr. 1, 1989, p. 21.

M.M.

Un nou derivat sintetic de tiazol, Tiprotimol. Avînd în vedere că activitățile imunomodulatorii, in vivo, ale noii cefalosporine, cefodizim, se datorează părții noi de tiazol -2-il-tio și că a doua grupare carboxilică prezintă în respectivul antibiotic și în structura disulfurii de mercaptotiazol. *2*, este esențială pentru stimularea efectului moleculei, s-au sintetizat o serie de derivați de mercaptotiazol, *1*, cu o grupare carboxilică atașată la substituentul 2-mercapto și s-a testat influența sa asupra sistemului imunitar. În cursul acestei investigații s-au cercetat o serie de acizi 1,3-tiazoldicarboxilic înrudiți structural și s-a descoperit că dintre aceștia, HBW 538, acidul (2-carboxi 1-propiltio)- 4 -metil-1,3-tiazol) acetic, tiprotimol, este compusul care posedă activități imunomodulatoare potențiale. Compușii de tip *3—9* s-au preparat prin alchilarea mercaptotiazolilor, potriviți, cu acizi ω-bromcarboxilici sau esteri ai acestora. Mercaptotiazolii din seria *3—6* s-au obținut conform datelor din literatură. Seria de mercaptotiazoli *7—9*, *11*, *12* și *13* s-au sintetizați prin reacția diticarbamatului de amoniu cu cetoacizi halogenați, potriviți, sau cu esteri ai acestora. S-a constatat că lungimea catenei substituentului carboxi-alchilic, atașat la substituentul 2-mercapo al compușilor *3—10* are o influență definitivă asupra activării macrofagilor, biologic. În reacția de chemiluminiscență, tiprotimol s-a dovedit cel mai activ compus.

FLEISCHMANN, K., SCHEUREMANN, K. H., SCHORLEMMER, H. U., DICKNEITE, G., BLUMBACH, J., FISCHER, G. V. DÜRCHHEIMER, W., Arzneim, Forsch./Drug Res., **39**, nr. 7, 1989, p. 743.

M.M.

Sinteza și reacțiile unor derivați de 2-(2'-tienil)benzoxazinonă și chinazolinonă, cu activitate biologică. Prin reacția clorurii de 2-tienol cu acidul 3,5-dibromantranilic, în cantități echimoleculare, s-a obținut acidul 2 (2-tienoilamino)-3,5-dibrombenzoic, *1* care, prin aminoliză cu hidratul de hidrazină, fenilhidrazină s-au amine primare ca: metilamina, etilamina, *n*-butilamina, hidroxilamina, benzilanina, anilina și/sau *p*-anisidina, în alcool etilic în fierbere, a format, cu randament, 2(2-tienoilamino)-3,5-dibrombenzamidele *3a-i*, corespunzătoare. În mod similar, prin reacția aminelor secundare, piperidina sau morfolina cu compusul *2*, 6,8-dibrom-2-(2'-tienil-3,1-benzoxazin-4(H)-onă, obținut prin tratarea compusului *1* cu anhidridă acetică, rezultă compușii *4 a,b*. Din rezultatele obținute prin spectroscopie în IR a reieșit că reacția compusului *2* cu aminele a fost urmată, în întrgime, de atacul nucleofil la poziția 4. În cazul 6,8-dibrom-2-(2'- dietil)-3,1-benzoxa-

zin-4 (H)-onei, rezultatele înregistrate relevă rolul grupării tienil, care a scăzut brusc electrofilicitatea, la poziția 2, pentru a forța atacul nucleofil la C-4. În continuare, s-au sintetizat, pornind de la compusul *2*, o serie de derivați de chinazolinonă și o serie de baze Schiff și s-a studiat efectul diferitelor concentrații din compușii sintetizați *(1—8)* asupra a o serie de microorganisme patogene, în vitro.

ABDEL MOMEN, A., EL-KHAMRY, S. EL-NAGDY, M., HABSHY, M. și EL-BASSIOUNY, A., Pharmazie, 44, nr. 5, 1989, p. 312.

M.M.

Compuși cu activitate antitumorală potențială. VIII. 1-Alchil-N, N'-di (1,3,4-diadiazol-2-il) metilendiamine. S-au sintetizat noi l-alchil- N, N'-di-(1,3,4-tiadiazol-2-il) metilendiamine, *3*, și s-au evaluat proprietățile lor fizico-chimice și rezultatele farmacologice antitumorale. 1-Alchil- N,N'-di (1,3, 4-tiadiazol-2-il)metilendiaminele *3 a — m* s-au obținut prin condensarea 2-amino-1,3 H-tiadiazolului cu o cantitate echimoleculară de derivați. La 2-amino-1,3,4-tiadiazol s-a adăugat o cantitate echimoleculară de aldehidă potrivită. Amestecul de reacție s-a agitat, viguros, la 160°C, timp de cîteva minute, pînă la obținerea unei topiri complete. După răcire, s-a spălat de cîteva ori, cu etanol și compușii s-au recristalizat, în mică măsură, datorită descompunerii care a avut loc prin încălzire. Structura compușilor obținuți s-a verificat prin datele obținute prin spectroscopie în IR și RMN. Spectrul în IR a relievat o absorbție caracteristică, pentru legătura N-H între 3100 și 3320 cm^{-1}, iar spectrul RMN a prezentat un dublet/J ~ 6 Hz) între 8,05 și 8,60 p.p.m., atribuit protonilor NH. Semnalul a dispărut după adăugarea de oxid de deuteriu. Protonii la CH au apărut ca un triplet sau multiplet între 5,11 și 5,35 p.p.m., dependent de substituent. Protonii la C-5 al ciclurilor tiadiazolice s-au încadrat între 8,46 și 8,62 p.p.m., ca un singlet. Porțiunea alifatică s-a caracterizat prin sisteme variate de spin, în funcție de gruparea R. Punctele de topire s-au determinat cu aparatura Kofler, iar lipofilicitatea compușilor obținuți s-a măsurat prin cromatografie în strat subțire de fază inversă. Evaluarea activității anticanceroase, a acestora, s-a obținut prin testări biologice.

GRASSO, S., CHIMIRRI, A., MONFORTE, P., FENECH, G., ZAPPALA, M. și MONFORTE, A. M., Boll. Chim. Farm., nr. 7/8, 1988, p. 198.

M.M.

Etodolac și compuși înrudiți. Determinare prin cromatografie în fază lichidă de înaltă presiune. Etodolac — din punct de vedere chimic acid 1,8-dietil-1,3,4,9-tetrahidropiran-[3,4,-b] -indol-1-acetic, medicament antiinflamator nesteroidic, se sintetizează, uzual, prin condensarea unui triptofol 5-substituit cu un β-cetoester potrivit. Din sinteză pot rezulta două posibile impurități: 1-metil-și 8-metiletodolac. Autorii descriu o metodă rapidă și sensibilă pentru determinarea cantitativă de etodolac și a posibilelor sale impurități, aptă de a fi aplicată la analiza directă a preparatelor farmaceutice pe această bază. Metoda de cromatografie în fază lichidă de înaltă presiune a implicat utilizarea de: fază mobilă alcătuită din acetonitril/tampon fosfat 0,05 M (*p*H-4,75) 60:40 (v/v); standarde de referință, etodolac și paracetamol; soluții de KOH 38% (g/v) și NaOH 0,1 M. S-a constatat că timpii de retenție relativă pentru etodolac și paracetamol au fost de 2,2 și, respectiv, 2,9 min, iar graficul de calibrare obținut, liniar între 2 și 20 mg ml^{-1} (y= 0,0153+0,1246x) cu un coeficient de corelație de 0,9998. Determinarea impurităților s-a obținut analizînd diferite șarje de etodolac, în mod obișnuit utilizate în condiționarea tipizatelor farmaceutice. Soluțiile de materii prime s-au preparat dizolvînd diferite cantități de metanol încît concentrația lor să fie cuprinsă între 0,25 și 0,50 mg ml^{-1}. La probe din fiecare soluție s-a adăugat soluție de standard intern, s-a diluat la volum, cu fază mobilă, și soluțiile obținute s-au cromatografiat. Timpii de retenție pentru cele două impurități au fost de 1,4 min, pentru 1-metil -(I) și 3,8 min, pentru 8-metil etodolac (II).

MARINI, D., POLLINO, G. și BALESTRIERI, F., Boll. Chim. Farm. nr. 7/8, 1988, p. 183.

M.M.

3-Clor-pirido [2,3-b] [1,4] diazopinone ca potențiali agenți sedativi ai sistemului nervos central. 5- [(Dialchilamino)alchil]-8-clor-3,5-dihidro-2-metil/fenil-4H-pirido [2,3-b] [1,4] diazepin-3-onele *(D)* s-au obținut, cu un randament acceptabil, din 3-amino-2-(dialchilamino-alchil)] amino-5-clorpiridine *(C)* și acetat de metil, acetil sau benzoil. Pentru aceasta, la o soluție xilenică de clorpiridină **C** se adaugă acetatul de metil, acetil sau benzil, amestecul obținut este refluxat, apoi răcit și supus unei extracții cu HCl 1N. Compușii *D* sînt singurele produse izolate. Reacția descrisă corespunde cu cea observată pentru prepararea analogilor pirido-diazepinonelor și cu cea prin care se obțin clor-benzodiazepinonele izosterice. Clorpiridinele *C* s-au preparat prin reducerea 2- (dialchilamino)alchil] amoino-8-clor-3-nitropiridinelor *(B)* cu clorură stanoasă, în vederea unei hidrogenolize prin reducere catalitică. Aceasta se realizează prin adăugarea unei soluții de $SnCl_2$ în HCl conc, la soluția compusului *B* în HCl conc., alcalinizarea amestecului cu NaOH 20% și extracții repetate cu clorură de metilen; spălarea și uscarea soluției obținute și evaporarea acesteia. Prepararea nitropiridinelor *B* s-a realizat astfel: adăugarea unei [(dialchilamino)alchil] amine la o soluție etanolică de 2,5-diclor-3-nitropiridină *(A)* și evaporarea la sec a soluției obținute; suspendarea reziduului uscat în HCl 2N; filtrarea și colectarea compusului *A* nereacționat; alcalinizarea cu NaOH a soluției acide rezultate prin filtrare (în prealabil spălată cu clorură de metilen) și extracția cu clorură de metilen; uscarea cu sulfat de sodiu a soluției rezultate, spălată cu apă; evaporarea.

SAVELLI, F., BOIDO, A. și PIU, L., Boll. Chim. Farm., nr. 6, 1989, p. 153

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Un sistem mic de automatizare pentru procese tehnologice de fabricație. După ce introducerea unor instalații de automatizare cu microcalculator (sisteme digitale pentru conducerea proceselor) au fost destinate inițial unor instalații mai mari și unor complexe de instalații, în ultimii ani a devenit caracteristică o mai fină dispunere de niveluri ale mijloacelor de automatizare. În articol se prezintă dezvoltarea și testarea unui sistem mic de automatizare pentru diferite procese tehnologice de fabricație, care se bazează, cu aparatură, pe cuplarea mai multor regulatoare pentru microcalculatoare RSB 05 cu un computer personal A 5120. Structura sistemului este pe două planuri, ceea ce permite o mărire a puterii întregului sistem, precum și o facilitate la mînuirea și observarea procesului, pe baza imaginilor pe ecran. La proiectarea structurii listei de legături dintre module pentru regulatorul de microcalculator s-a pornit de la ideea obținerii unei soluții „tăiate după măsura" cazurilor concrete de aplicare, ceea ce are avantajul că permite o minimizare a consumului de hard-ware și o valorificare maximă a capacității de prelucrare a informațiilor ale aparaturilor. Sistemul mic de automatizare a fost aplicat pentru prima dată la automatizarea unei instalații flexibile de distilare pentru mai multe scopuri, concepută pentru efectuarea unor procese complexe de separare pe cale termică, în cadrul unei producții de mic tonaj. Sistemul mic de automatizare bazat pe microcalculatoare pentru procese de tehnologie de fabricație se caracterizează printr-un raport favorabil costuri-productivitate și prin dimensiuni mici.

BIERL, P. și DITTMAR, R., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 8, 1989, p. 332

E.B.

Analiza proceselor de extracție a unor fluide supercritice folosind un stimulator cu microcomputer. Extracția fluidelor supercritice este o operație unitară propusă recent ca un nou proces de extracție deși este un alt tip de extracție, specific fiind utilizarea unui solvent în condiții supercritice. Adăugarea unui solvent la un amestec omogen cauzează scindarea sistemului în două faze, ceea ce provoacă o modificare în concentrația componentului interesant în raport cu substratul. Agentul extractant se găsește mai degrabă într-o stare fluidă decît în una lichidă, ceea ce permite o mai bună comportare

la transferul de masă. În articol se prezintă un proces semicontinuu de extracţie cu fluide în condiţii supercritice, realizat cu ajutorul unui program de calcul dezvoltat în mod special pentru microcomputere şi computere personale. Aplicaţii cu şi fără recirculare pot fi simulate şi optimizate în ceea ce priveşte atît secţia de extracţie cît şi cea de separare. Cel puţin două puncte de date de echilibru sînt necesare pentru fiecare secţie, stabilite experimental sau calculate, profilele de concentraţii sînt în bună concordanţă cu cele obţinute prin folosirea unui model mai sofisticat. Se prezintă trei cazuri ilustrative, care demonstrează că programul poate fi utilizat pentru analiza termodinamică şi pentru proiectarea procesului. Posibilitatea de mînuire a programului de simulare simplificat cu foarte simple hardware şi software ale computerului reprezintă încă un aspect remarcabil.

BERTUCCO, A., FERMEGLIA, M., GUARISE, G. B. şi KIKIC, I., Ing. Chim. Ital., 25, nr. 5—6, 1989. (Supl. la Chim. Ind., 71, nr. 7—8, iul. — aug. 1989), p. 2.

E.B.

Procedee cu membrană pentru fracţionarea unor amestecuri cu componente organice. La dezvoltarea unor procedee pentru înlăturarea unor substanţe poluante din ape reziduale şi aer rezidual se urmăreşte şi recuperarea, în vederea folosirii, a produselor separate. În acest scop, s-au impus din ce în ce mai mult procedeele cu membrană, deoarece produsele separate nu sînt modificate chimic, biologic sau termic. Datorită stabilităţii şi selectivităţii faţă de componente organice cu caracter de solvenţi, procedeele cu membrană osmoza inversă, perevaporarea şi pătrunderea gazelor şi-au găsit un nou domeniu de aplicare. În articol aceste procedee sînt discutate pe larg. La toate cele trei procedee, procesul de separare se bazează pe acelaşi principiu: dizolvarea şi difuziunea componentelor care pătrund într-o membrană cît mai lipsită de pori. Pe baza diferenţelor între stările de agregare şi a realizării forţei de acţionare pentru procesul de separare, există diferenţe între procedee, care se manifestă asupra „construcţiei" membranelor asimetrice şi în domeniul de lucru. Astfel, osmoza inversă este favorabilă din punctul de vedere al costurilor pentru deshidratarea unor sisteme organice/apoase atunci cînd concentraţia iniţială a componentelor organice este mică, astfel încît să se poată realiza o sensibilă diminuare de volum. În anumite condiţii, randamentul poate atinge chiar 95%. Perevaporarea separă apa în mod simplu dintr-un amestec multi-component, chiar dacă componentele au puncte de fierbere mai mari sau mai mici decît apa, sau unele din componente formează cu apa amestecuri zeotrope. Costurile specifice sînt, însă, mai mari decît la osmoza inversă; în unele cazuri, ele pot fi recuperate prin valorificarea componentelor organice separate. Pătrunderea gazelor poate fi aplicată principial pentru separarea solvenţilor din aer rezidual, dar ea este economică numai atunci cînd conţinutul de componente organice este relativ mare.

RAUTENBACH, R., DAHM, W., HERION, Ch. şi JANISCH, I., Chem. Ing. Tech., 61, nr. 7, 1989, p. 535.

E.B.

Sisteme de granulare şi uscare în strat fluidizat şi vid. Spre deosebire de procesele în strat fluidizat convenţionale, care, necesitînd energie pentru îndepărtarea solventului prin uscare (aceasta efectuîndu-se prin încălzire sub presiune folosind gaz inert sau aer), sînt neeconomice, sistemele de îndepărtare a solventului în vid se obţin cu costuri esenţial mai reduse, datorită faptului că se condensează la inducerea aerului numai vaporii de solvent; evitarea gazelor inerte are o influenţă considerabilă asupra caracteristicilor de emisie. Tehnologia în vid este potrivită, în special, pentru uscarea materialelor sensibile la temperatură şi oxigen. Sistemele în strat fluidizat, în special cel de uscare, oferă avantaje distincte faţă de sistemele în vid. Întreaga suprafaţă a fiecărei particule este expusă, în acest caz, la transfer de căldură şi uscare; transferul de căldură este favorabil în mod corespunzător şi timpul de uscare este redus. Ca rezultat al amestecării continue şi complete temperatura produsului este uniformă şi uscarea sa se face în mod egal. Asocierea sistemelor în vid cu cele în strat fluidizat prezintă avantaje combinate constînd într-un sistem de recirculare, care reuneşte un sistem în strat fluidizat convenţional — ce poate avea loc în vid la presiuni de 5 m bar, (1 bar, $=10^5$ Pa) — cu acesta din urmă. Pentru procesele de uscare, acoperire şi granulare este necesar un sistem de sprayere. Avînd în vedere că utilizarea de aer prin atomizare nu este compatibilă cu operaţia în vid şi este necesară o serie de gaze inerte pentru obţinerea unui grad de atomizare a soluţiei de sprayat, comparabil, s-a utilizat o pompă de mare presiune cu un sistem de ajutaj de presiune (presiunea de sprayere 20—80 bar). Un aspect special al noului proces constă în generarea şi susţinerea unui strat fluid în condiţii de vid.

LUY, B., HIRSCHFELD, P. şi LEUENBERGER, H., Drugs Made in Germany, 32, n 2, 1989, p. 68

M.M.

Dezvoltarea şi încercarea unor instalaţii de deshidratare pentru gaze arse. Dintre cele 200 de procedee cunoscute pentru desulfurarea gazelor arse, pe plan internaţional sînt dominante procedeele de spălare, preponderente fiind cele pe bază de var. Caracteristic principiului acestui procedeu este folosirea unor suspensii apoase care sînt aduse în contact cu gazele arse în contracurent, realizîndu-se reacţia chimică a SO_2 cu componentele conţinînd calciu, cu formare de ghips. De regulă, SO_2 este trecut în sulfit acid de calciu, $Ca(HSO_3)_2$, şi apoi, prin oxidare, în sulfat de calciu hidratat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Pe baza acestei reacţii fundamentale, există o serie de variante tehnologice, care se deosebesc în privinţa adaosului de var, dar şi în privinţa conducerii procesului. Astfel, în multe ţări se urmăreşte obţinerea unui ghips comerciabil, pe cînd în R.D.G. se foloseşte ca aditiv cenuşa rezultată la arderea cărbunilor, care conţine calciu. În toate cazurile, procesul de desulfurare este urmat de o deshidratare cu scopul obţinerii gipsului ca atare sau în amestec cu cenuşă. Pentru procedeul de desulfurare dezvoltat în R.D.G., se prezintă o tehnologie de deshidratare, formată din mai multe procese: clasare prin hidrocicloane, filtrare (mai ales prin filtre cu vid, cum sînt filtrele-tambur şi filtrele cu bandă), floculare şi îngroşare. Pentru procedeele de spălare care lucrează fără ape reziduale, se poate renunţa la procesele floculare şi îngroşare, astfel încît conceptul fundamental se reduce la clasare prin hidrocicloane şi filtrare.

DALLMANN, W., NEESSE, TH., MENZER, V., DOMASCH, K. şi MÜHLE, K., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 8, 1989, p. 340.

E.B.

Procedeu combinat de semicocsificare-ardere pentru dezafectarea pe cale termică a gunoiului şi nămolului de decantare. Dezafectarea reziduurilor are rol important la rezolvarea problemelor legate de mediul înconjurător. Ea reprezintă ultima verigă din lanţul proceselor de producţie. Sînt prevăzute concepte pentru dezafectare în care reziduurile sînt evitate sau valorificate astfel, încît să rămînă numai un rest, care trebuie dezafectat ca să nu dăuneze mediului înconjurător. Este prezentat un nou procedeu pentru dezafectarea reziduurilor, elaborat în R.F.G., care combină semicocsificarea cu arderea la temperatură ridicată. Acest proces este alcătuit din şase etape: mînuirea reziduurilor, semicocsificarea, prepararea produselor reziduale împreună cu sortarea metalelor şi a produselor inerte, arderea la temperatură ridicată a gazelor de semicocsificare şi a produselor reziduale, purificarea gazelor de fum şi producerea de energie. Prin combinarea procedeului de semicocsificare cu procedeul de ardere la temperatură ridicată se realizează o valorificare a energiei, precum şi o conducere a arderii şi o distrugere a produselor dăunătoare, cele mai favorabile. Componentele importante ale instalaţiei, anume tamburul de semicocsificare şi partea pentru arderea la temperatură ridicată împreună cu cazanul recuperator, sînt prezentate în mod detaliat. Expunerea se bazează şi pe experienţele dobîndite la funcţionarea unor instalaţii pentru semicocsificare şi a unor instalaţii pentru arderea unor gunoaie speciale.

VOLLHARDT, F. şi LESENIK, B., Chem. Ing. Tech. 61, nr. 7, 1989, p. 530.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Aditivi poliaminoalchilolici pentru mărirea rezistenței unor mortare pe bază de var și cenușă zburătoare: cenușa zburătoare silico-aluminoasă. A fost experimentat un aditiv poliaminoalchilolic, care s-a dovedit eficient la împiedicarea carbonatării varului în mortare formate din lapte de var și cenușă zburătoare silico-aluminoasă. S-a lucrat cu două amestecuri diferite de var și cenușă zburătoare, avînd raporturile respective de componente (în greutate) 5:95 și 30:70., și cu un amestec de ciment și cenușă, în raport de 90:10. Aditivul, adăugat apei, se găsea în proporție de 0,2 % în greutate față de var. Asupra mortarurilor rezultate s-au efectuat probe de rezistență la comprimare, iar pentru urmărirea reactivității varului s-a recurs la difractometrie de raze X. S-a constatat că, în prezența aditivilor poliaminoalchilolici, reacția dintre var și cenușă se produce mai ușor, permițînd obținerea de rezistențe mecanice mai bune în timpi mai scurți. Comportamentul aditivilor a fost pozitiv și în cazul mortarului pe bază de ciment portland și cenușă zburătoare.

RINALDU, G., Chim. Ind. (Milano), **71**, 7—8, 1989, p. 34.

E.B.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Utilizarea sulfatului de amoniu rezidual de la fabricarea caprolactamei pentru dezagregarea materiilor prime fosfatice. Cu ajutorul unui model matematic obținut ca urmare a unor experimentări planificate, care au cuprins 15 etape a 8 ore, s-a cercetat posibilitatea înlocuirii acidului sulfuric cu sulfat de amoniu rezidual ca agent de dezagregare a materiilor prime fosfatice în cadrul fabricării îngrășămintelor NPK. Cercetarea de laborator s-a efectuat într-un reactor cu volum util de 5,85 l, iar rezultatele obținute au fost confirmate prin testare într-o instalație industrială. S-a constatat că este posibilă înlocuirea acidului sulfuric cu sulfat de amoniu, în proporție de pînă la 15% fără ca proprietățile de filtrare a fosfoghipsului și pierderile de P_2O_5 să fie afectate semnificativ. Varianta de valorificare a sulfatului de amoniu rezidual propusă asigură și o economie considerabilă de acid sulfuric și amoniac la fabricarea îngrășămintelor NPK. Se dă un exemplu de analiză economică preliminară a aplicării metodei elaborate într-o instalație din Polonia, cu rezultate pozitive; recuperarea cheltuielilor de aplicare a tehnologiei se realizează într-un singur an.

HOFFMANN, J., Przem. Chem., **68**, nr. 6, 1989, p. 269.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Sinteză de amine alifatice secundare. S-au cercetat două metode de sinteză a aminelor alifatice secundare, cu catene lungi. După prima metodă, se folosește ca produs de plecare „Nitrilul R" — un produs obținut din acizii grași C_{14}-C_{22}, care conține peste 99% nitrili. Sinteza se face în două etape: hidrogenarea Nitrilului R la temperatura de 160°C și presiunea de hidrogen 2,5 MPa, în prezența catalizatorului Ni 5132P al firmei Harshaw, în cantitate de 0,4% Ni față de nitril, cu evacuarea gazelor din reactor la fiecare 20 min; rezultă un amestec de amine primare și secundare care, într-a doua etapă, se supune dezaminării timp de 1,5—2 ore la temperatura de 180°C și presiunea de hidrogen 0,5 MPa, cu evacuarea gazelor din reactor la fiecare 20 min. Rezultă un amestec ce conține peste 95% amine alifatice secundare. În cazul în care nu se dispune de nitrilul necesar, se aplică a doua metodă, care constă din dezaminarea unor amine primare distilate, la o temperatură de 180°C, timp de 1,5—2 ore, în prezență de 0,4—0,5% catalizator Ni 5132 P, cu evacuarea periodică a gazelor din reactor. Produsul obținut conține 80—90% amine secundare; deci această metodă duce la rezultate inferioare în comparație cu prima.

JERZYKIEWICZ, W., MISIURNY, W. și SZEWCZYK, H., Przem. Chem., **68**, nr. 5, 1989, p. 203.

T.A.

Sinteza propenoxidului prin metoda cu peroxizi. Se propune o concepție nouă de fabricare a propenoxidului (PO) prin combinarea acesteia cu producția de ciclohexanonă. Astfel, etapa de oxidare a ciclohexanului (Chx) la ciclohexanonă se conduce în condiții care favorizează obținerea unor concentrații ridicate de hidroperoxid de ciclohexil (HPC) care se folosește pentru oxidarea propenei de propenpropeno; paralel rezultă și ciclohexanol, care reprezintă unul din produsele finite ale oxidării Chx. Cercetările experimentale de laborator au demonstrat că o concentrație optimă de 3,5% molare de HPC în amestecul după oxidare, în condițiile uzuale de temperatură și presiune (160°C și 0,98 MPa), se realizează la o conversie de 4—4,5% molare a Chx prin menținerea timpului de reacție de 20—30 min, în prezență de 10—30 p.p.m. potasiu, sub formă de naftenat de potasiu, față de Chx. La faza de oxidare a propenei, conversia HPC este practic cantitativă la 100—105°C 0,98 MPa și 15—20 min, în prezența unui catalizator de naftenat de molibden în cantitate de cel puțin 0,004 mol Mo/mol HPC. La folosirea raportului molar propenă HPC de 5:1 selectivitatea reacției față de propenă este cantitativă, iar HPC se consumă în proporție de circa 80% pentru oxidarea propenei și în rest se descompune la ciclohexanonă și ciclohexanol, produse dorite în procesul studiat. Varianta propusă de sinteza PO aduce efecte economice considerabile reducîndu-se în același timp formarea deșeurilor și a produselor secundare.

GLUSZEK, J., CIBOROWSKI, S., BALCERZAK, I. și URBANSKA, H. Przem. Chem., **68**, nr. 5, 1989, p. 231.

T.A.

Amonoliza 1,2-diclorpropanului. S-a cercetat sinteza 1,2-diaminopropanului și a propilenpoliaminelor prin reacția 1,2-diclorpropanului tehnic, de producție R.P.P., cu amoniac apos sub presiune. Sînt prezentate datele obținute la studiul parametrilor. S-a stabilit că gradul maxim de conversie a 1,2-diclorpropanului, de 97%, se atinge la temperatura de reacție de 150°C, timp de 2 ore, raport molar NH_3: diclorpropan 10:1, în prezență de 0,5% ulei de ricin, folosit drept emulgator pentru mărirea suprafeței de contact între faze. Prezența emulgatorului reduce timpul de reacție. În aceste condiții, selectivitatea sintezei este de 74,35% pentru 1,2-diaminopropan și de 22,45% pentru propilenpoliamine. Prin modificarea parametrilor, în primul rînd a temperaturii și raportului molar, se poate regla selectivitatea formării celor două produse principale de reacție.

ZIEŃKO, J., MILCHERT, E. și MYSZKOWSKI, J., Przem. Chem. **68**, nr. 5, 1989, p. 219.

T.A.

Modernizarea oxidării cumenului într-o instalație de fabricare a fenolului din Polonia. Modernizarea propusă a procesului de oxidare a cumenului la hidroperoxid (HPC) constă din înlocuirea reactorului de tip coloană cu talere cu o coloană cu barbotare, care se poate realiza prin modificarea reactorului cu talere existent. Volumul lichidului de reacție se mărește cu circa 30% în reactorul modificat față de cel cu talere. Conform metodei propuse, cumenul se alimentează la temperatura de 40—50°C și pentru încălzirea lui este folosită căldura de reacție, ceea ce asigură o economie de energie. Reactorul modificat este simplu în exploatare și are un regim stabil. Forma barbotorului asigură o bună amestecare a reactanților. Din cercetările efectuate într-o instalație industrială, a reieșit că într-un reactor modernizat se realizează o producție de HPC în medie cu 30% mai mare în comparație cu reactorul cu talere și temperatura de reacție poate fi redusă cu 5—10°C, ceea ce asigură o selectivitate ceva mai mare a oxidării pentru aceeași concentrație finală de HPC în amestecul oxidat. Modificarea propusă este în curs de brevetare.

KUROWSKI, S., CIBOROWSKI, S. și GLUSZEK, J., Przem. Chem., **68**, nr. 5, 1989, p. 215.

T.A.

Perfecționarea tehnologiei de fabricare a ureei. Se descriu cercetările și modificările realizate timp de peste 20 de ani privind tehnologia și instalația de mare tonaj pentru fabricarea ureei pe baza unei licențe japoneze. Cercetările s-au condus în laborator, în pilot și direct pe instalația industrială.

Procedeul perfecţionat este simplificat şi se conduce uşor. Rezolvarea unor probleme de coroziune va permite reducerea costurilor de întreţinere, precum şi a opririlor pentru reparaţii. Proiectul instalaţiei modernizate pe baza cercetărilor menţionate prevede consumuri specifice de 570 kg NH_3, 1065 kg abur de 1,4 MPa şi 155 kWh energie electrică pentru o tonă de uree. Reducerea mare a consumului de abur se datorează măririi conversiei CO_2 la uree la 74% şi recuperării căldurii de la absorbţia la presiune ridicată pentru încălzirea aerului în uscătorul pneumatic. Gradul ridicat de conversie s-a realizat prin reducerea raportului H_2O/CO_2, la 0,35, ceea ce a fost posibil datorită introducerii unor talere speciale în coloanele de distilare şi avînd ca urmare micşorarea cantităţii de apă recirculată în reactor. Reducerea consumului specific de amoniac s-a datorat modernizării instalaţiei de reducere a presiunii şi descompunerii la 0,13 MPa, ceea ce a dus la micşorarea pierderilor de NH_3 la evaporare; desprăfuirea aerului de la turnurile de granulare pînă la un conţinut de 75—100 mg/m³ de asemenea a contribuit la îmbunătăţirea consumurilor specifice. Se descriu şi alte modificări prevăzute în proiectul instalaţiei perfecţionate în vederea obţinerii efectelor tehnico-economice scontate.

MARCINIAK, J. şi SWINARSKI, P., Przem. Chem., **68**, nr. 6, 1989, p. 251.

T.A.

Sinteza alcoolilor C_1-C_4 pe un catalizator Cu-Zr-Mn. Pe baza examinării tehnologiilor de sinteză a alcoolilor C_1-C_4 din gaz de sinteză, existente pe plan mondial, s-a constatat că acestea sînt energointensive şi au dezavantajele formării unor cantităţi mari de produse secundare gazoase şi deci randamente scăzute în produse dorite. Excepţie constituie tehnologia firmei Dow-Union Carbide. În vederea obţinerii unor rezultate similare s-a cercetat sinteza menţionată în prezenţa catalizatorului Cu-Zr-Mn alcalinizat. Se prezintă schema instalaţiei şi rezultatele obţinute. S-a urmărit obţinerea unei compoziţii de alcooli adecvate pentru folosirea lor drept component de benzine fără plumb sau cu conţinut scăzut de plumb: cantitatea de metanol trebuie să fie aproximativ egală cu cantitatea alcoolilor C_2—C_4, iar izobutanolul trebuie să fie prezent în proporţie de cel puţin 20%. Metoda propusă a permis obţinerea unui amestec de reacţie lichid avînd următoarea compoziţie, în procente de greutate: metanol — 51, 24, apă — 6, 21, izobutanol — 23, 85, n-butanol — 1,17, izopropanol — 0, 41, *n*-propanol — 8, 74, etanol — 6,96, alte produse — 1, 42. S-a lucrat cu gaz de sinteză cu raport $CO:H_2$ de 1:1 conţinînd 0,5—4,0% (în volume) CO_2 la temperatura de 600—640 K, presiunea de 20 MPa şi viteza volumetrică de 20 000 h^{-1}. Se subliniază că, datorită asemănării acestei sinteze cu sinteza de amoniac sau metanol, este posibilă şi recomandabilă adaptarea unor instalaţii existente pentru obţinerea alcoolilor C_1—C_4.

KOTOWSKI, W., IDZIK, J., SPISAK, W., ZAMOROWSKA-BIERNACIK, S. şi MAZUR, J., Przem. Chem., **68**, nr. 6, 1989, p. 253.

T.A.

Elaborarea unei metode de esterificare a acizilor stearic şi oleic cu alcoolii 2-etilhexilic şi decilic. S-au studiat parametrii esterificării acidului stearic cu alcool 2-etilhexilic şi a acidului oleic cu alcool decilic în vederea obţinerii de esteri utilizabili în industria cosmetică. În ambele cazuri se lucrează în fază lichidă, cu exces de alcool de circa 10%, la temperatura de 150°C, sub agitare, în atmosferă de azot, timp de 0,5—4 ore, în prezenţă de 1% acid sulfuric sau acid fosforic şi 0,1—0,5% NaH_2PO_2, cu îndepărtarea concomitentă a apei de reacţie. În cazul oleatului de decil se recomandă drept catalizator acidul fosforic, deoarece acidul sulfuric duce la obţinerea unui produs de culoare închisă. În condiţiile stabilite se obţin esteri de calitate corespunzătoare atît din materii prime pure cît şi tehnice.

ROPUSZYNSKI, S., MULARCZYK, E. şi MATACZYNSKA, G., Przem. Chem., **68**, nr. 6, 1989, p. 267.

T.A.

Siguranţa la producţia de 3,4-dicloranilină. Procesul industrial uzual pentru obţinerea de 3,4-dicloranilină (DCA) este hidrogenarea catalitică a 3,4-diclornitrobenzenului (DCNB). Reacţia este exotermică, $\triangle H$ fiind -548 ± 12 kJ/mol şi se produce în etape, cu formarea intermediară a nitrozoderivatului şi a 3,4-diclorfenilhidroxilaminei (DCPHA). Stabilitatea intermediarilor a atras atenţia (deoarece sînt compuşi extrem de reactivi), mai ales de cînd în 1976 a avut loc în S.U.A o explozie violentă în timpul hidrogenării DCNB. Această explozie a fost atribuită disproporţionării exotermice a DCPHA, acumulate în urma temperaturii prea scăzute a reacţiei de formare a acestui intermediar. În articol se discută problemele de siguranţă legate de hidrogenarea catalitică a DCNB. Se fac consideraţii asupra rolului intermediarilor şi se indică căldurile de reacţie pentru fiecare etapă a procesului. Au fost efectuate probe pe o instalaţie pilot. Sînt indicate măsurile care trebuie luate pentru evitarea unor explozii. Dintre concluziile trase se menţionează: temperatura procesului trebuie să fie fixată la 90°C, deoarece temperaturi superioare de 100°C pot provoca declorurarea nucleului aromatic. S-a confirmat că reacţia de disproporţionare a DCPHA conduce la un amestec de DCA, H_2O şi 3,4. 3'4'-tetraclorazoxibenzen (TCAOB), cu un $\triangle H$ total de -96 kJ/mol. În condiţiile operative din instalaţie, în prezenţă de hidrogen, are loc numai reacţia de disproporţionare a DCPHA. Hidrogenarea nitrozoderivatului la DCPHA nu este instantanee, fiind o reacţie normală între hidrogen şi substrat; $\triangle H$ relativ (-155 ± 25 kJ/ mol) este o parte din $\triangle H$ total (-548 ± 2 kJ/mol). Pe această valoare este proiectat şi dimensionat sistemul de răcire a instalaţiei. Descompunerea masei de reacţie începe la circa 170°C şi $\triangle T$ adiabatic relativ la disproporţionare este de 105°C. La diminuarea concentraţiei de DCPHA în masa de reacţie se diminuează şi efectul termic pentru care concentraţia limită de DCPHA a fost fixată la 25%. În acest caz, disproporţionarea, în condiţii adiabatice, va porni de la temperatura de 90°C pînă la circa 140°C.

CARDILLO, P., QUATTRINI, A. şi VAJNA DE PAVA, E., Chim. Ind (Milano), **71**, nr. 7—8., 1989, p. 38.

E.B.

Strategii de valorificare a lignocelulozelor. Lignocelulozele, ca suport de materii prime, vor dobîndi în viitor însemnătate crescîndă. Materialul lignocelulozic esenţial este lemnul. Pentru funcţia economică care, făcînd abstracţie de valorificarea drept material de construcţie, se referă la valorificarea materialo-economică există diferite concepte. Toate sînt legate de „disponibilitatea la faţa locului" reală a potenţialului de materie primă şi de folosirea eficientă a acestuia. Pentru evaluarea acestor condiţii este avantajos să se împartă potenţialul de materie primă al lignocelulozelor în categoriile potenţial primar şi potenţial secundar. Potenţialul primar este în legătură directă cu producţia primară neto, locală, a biomaselor vegetale şi reprezintă o parte din cantitatea totală de lignoceluloze naturale, în continuă creştere, disponibilă pentru scopuri de valorificare economică. În timp ce creşterea potenţialului primar are limite, pentru potenţialul secundar, adică diferite reziduuri, resturi sau produse de degradare, există posibilităţi unei valorificări lărgite. Procedeele care se referă la valorificarea complexă a lignocelulozelor ca materie primă vor trebui să ţină seamă de diferite puncte de vedere principiale: valorificarea lignocelulozelor native, cu menţinerea structurii polimere (lemn, celuloză, polioze, lignină); degradarea parţială a produselor cu molecularitate scăzută prin desfacerea structurii polimere (zahăr monomer, structuri aromatice); degradarea pînă la produse de scindare elementare (CO, H_2, C); valorificarea componentelor accesorii ale lignocelulozelor (tananţi, răşini, terpene etc.). Aceste variante trebuie luate în consideraţie în totalitate pentru folosirea lemnului nativ şi în mare parte pentru folosirea componentelor lui principale, izolate (celuloză, hemiceluloză şi lignină). Sînt discutate diferite procese existente, precum şi unele care nu au ajuns încă în stadiul industrial, dar pot fi discutate principial, care se referă la posibilităţi de valorificare a lemnului, celulozei, hemicelulozei (poliozelor) şi ligninei.

HÄRTIG, K. şi MEYER, D., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 8, 1989, p. 327

E.B.

Raţionalizarea fabricării de triarilfosfaţi. S-a cercetat cinetica reacţiei de esterificare a $POCl_3$ cu fenol şi 4-izopropilfenol în intervalul de temperatură 90–110°C, cu 2-izopropilfenol – între 110 şi 130°C, cu 2,4-diizopropilfenol – între 110 şi 125° C şi cu 2,6-diizopropilfenol în intervalul 110–160°C. Din constantele de viteză şi energiile de activare determinate reiese că fenolii cercetaţi se împart în fenoli reactivi (fenol, 4-izopropilfenol şi 2,4 -diizopropilfenol), puţin reactivi (2-izopropilfenol) şi nereactivi (2,6-diizopropilfenol). De aici s-au tras concluzii privind modul de raţionalizare a tehnologiei, care a fost verificat la scară de laborator cu rezultate bune: se poate realiza o producţie de triarilfosfaţi cu eliminarea efectelor ecologice dăunătoare; calitatea produsului obţinut va fi corespunzătoare datorită modificării dozării alchilfenolilor într-o cascadă de reactoare cu agitare în sistem continuu.

MĂGURA, M. şi VOJTKO, J., Chem. Prům., **39**, nr. 5, 1989, p. 225.

T.A.

Costul de fabricaţie al CO şi H_2+CO. Fosgenul, policarbonaţii, acidul formic, acidul acetic, metanolul, oxoalcoolii şi intermediarii pentru spumele poliuretanice sînt unele dintre produsele chimice obţinute din CO sau amestecuri H_2+CO. Preţul de fabricare a acestora este determinat în proporţie de pînă la 80% de preţul de obţinere a CO sau H_2+CO. De aceea, este important de ştiut factorii care influenţează costul acestor gaze pentru a se alege deciziile care au cea mai mare influenţă asupra condiţiilor lor de obţinere. Analiza comparativă priveşte căile de producere a CO sau $CO+H_2$ din: gaze naturale, metanol, fracţiuni petroliere uşoare sau grele şi cocs de petrol. Cele mai mari efecte asupra costurilor le exercită disponibilitatea materiilor prime, capacitatea şi durata de exploatare a instalaţiei.

MICHEL, S., Hydroc. Process, **68**, nr. 4, 1989, p. 37.

T.S.

MEDICAMENTE

Determinări parametrice de proces ale purităţii ca o alternativă pentru testarea probelor. Pentru producătorii de medicamente, în vederea determinării integrităţii unui produs, compararea cu specificaţiile prevăzute nu poate constitui singura metodă de testare a probei de analizat. Aceasta trebuie însoţită de alţi parametri ca: designul procesului, studii de validare a procesului şi rezultate ale controalelor pe parcursul procesului de fabricaţie. Felul şi cantitatea impurităţilor conţinute într-un preparat farmaceutic depind de materiile prime utilizate şi de procesul aplicat. S-a constatat că pentru obţinerea unei purităţi mari a produsului trebuie să existe cunoştinţe suficiente disponibile privind aceşti factori determinanţi şi să aibă loc o testare prealabilă a materiilor prime. Introducerea determinărilor parametrice de proces permite obţinerea unui sistem de asigurare a calităţii. În privinţa impurităţilor în tipizatele farmaceutice, se pot diferenţia două tipuri posibile de substanţe asociate: 1. deja prezente în substanţele active utilizate, de ex. produse secundare ale substanţelor active; 2. formate în timpul fabricaţiei şi stocării formelor tipizate, de ex. produse de degradare. Impurităţile de tip 1, ca produsele secundare, sînt deja testate în stadiul de substanţă activă. Identitatea şi cantitatea lor nu este alterată în timpul fabricaţiei formei finite. Situaţia impurităţilor de tip 2 este diferită. În cazul produselor de degradare, forma finită trebuie testată imediat după fabricaţie sau în ultimul stadiu al acesteia, depinzînd de timpul cînd are loc procesul de degradare. Avînd în vedere tipurile menţionate, s-a ajuns la concluzia că producătorul poate, în anumite cazuri, asigura compararea concordanţei cu specificaţiile pentru impurităţi printr-o examinare a parametrilor procesului de producţie aplicat, inclusiv determinarea calităţii materiilor prime, cu o egală sau mai bună fidelitate decît prin testarea unei probe reprezentative, la nivel de laborator. Acest mod de determinare a concordanţei este numit „determinarea parametrică de proces" şi conduce la o eliberare parametrică de proces, bine cunoscută de exemplu, pentru confirmarea sterilităţii preparatelor injectabile sterilizate prin încălzire.

LIGNER, K., Pharm. Ind., **51**, nr. 5, 1989, p. 521.

M.M.

Comportarea la dizolvare, in vitro, a micropeletelor de tip Spansule, preparate prin metoda acoperirii în turbină. S-au preparat micropelete particulate utilizînd tehnica de microîncapsulare în turbina de acoperire. Ca medicamente model s-au ales teofilina şi indometacinul. Micropeletele de tip Spansule s-au obţinut prin preparare de la seminţe de zahăr şi medicament sub formă de micropelete acoperite şi, în final, prin utilizarea la acoperirea respectivelor micropelete, a unei soluţii de acoperire, polimerice. Micropeletele de medicament acoperite, produse, s-au acoperit, în containere, cu două feluri de soluţii de acoperire, polimerice, obţinîndu-se micropeletele SR. Soluţia de acoperire A a constat din 2% etilceluloză şi 8% ceară, în acetonă, iar soluţia de acoperire B din 4% etilceluloză şi 12% ceară, în acetonă. Pentru sortarea micropeletelor s-au utilizat site cu dimensiunea ochiurilor de 20–30 meshi. Studiile de dizolvare a micropeletelor obţinute s-au efectuat in vitro, utilizîndu-se ca mediu de dizolvare două fluide cu *p*H diferit: 1,2 şi 7,5. Respectivele micropelete au prezentat o eliberare întîrziată, în general independentă de metodele şi mediul de dizolvare utilizate. Determinîndu-se cinetica de eliberare a medicamentului, cu ajutorul unui model de matrice Higuchi, s-a constatat că viteza sa este afectată de cantitatea soluţiei de acoperire şi de grosimea stratului acesteia. S-a investigat, de asemenea, punerea în libertate a principiului activ din două tipuri de micropelete combinate în raporturi diferite. S-a ajuns la concluzia că eliberarea medicamentului, prin dizolvare, poate fi controlată combinînd diferite raporturi de micropelete cu eliberare rapidă şi de micropelete retard.

YANG LIN SHAN şi CHENG LIANG – Li., Pharm. Ind., **51**, nr. 5, 1989, p. 528.

M.M.

Condiţionarea şi evaluarea in vitro – in vivo a comprimatelor retard de acid acetilsalicilic. Pentru prepararea respectivelor comprimate conţinînd 400 mg substanţă activă s-au utilizat diferite formule de fabricaţie cuprinzînd: aspirină, ASA, 74%, talc 2% şi procente variabile de lactoză, la care s-au adăugat, ca materiale matrice, unele din substanţele adjuvante: polimetacrilat de metil, clorură de polivinil, carbomer, în proporţii diferite. III formule: polimetacrilat de metil 10, 15, 20%; lactoză 14, 9, 4%; III formule: clorură de polivinil 10, 15, 20%; lactoză 14, 9, 4%; III formule: carbomer 10, 15, 20%; lactoză 14, 9, 4%.
Dizolvarea comprimatelor obţinute s-a testat conform prevederilor din USP. În acelaşi mod s-au testat şi comprimatele de ASA convenţionale cuprinzînd 500 mg substanţă activă, fiecare profil de dizolvare reprezentînd media a şase comprimate separate. Comprimatele retard de acid acetilsalicilic, obţinute, s-au studiat şi in vivo, constatîndu-se că este de preferat o matrice plastică sau hidrofilă uneia constînd din grăsimi şi ceruri. Din rezultatele obţinute a reieşit că procentul de eliberare a principiului activ a variat în funcţie de timp descrescînd pe măsura creşterii conţinutului de polimer. În, cazul în care în formula de fabricaţie s-a încorporat polimetacrilat de metil în proporţie de 10,15 şi 20%, cantitatea de ASA eliberată a scăzut de la 87 la 65% şi, respectiv, 56%. În cazul matricelor cu clorură de polivinil s-au obţinut rezultate similare, iar în cel al matricelor cu carbomer rezultatele au fost chiar mai bune. La concentraţii de 10,15 şi 20% de carbomer, cantitatea de principiu activ eliberată a scăzut în 8 ore de la 98 la 80 şi, respectiv, 77%.

CAPAN Y., SENEL, S., CALIŞ, S., TAKKA, S. şi HINCAL, A. A., Pharm. Ind., **51**, nr. 4, apr. 1989, p. 443.

M.M

PETROL. PETROCHIMIE

Intensificarea unei instalaţii de distilare atmosferică a ţiţeiului. Pe baza experienţelor obţinute în producţie şi a unei analize de proces în cazul unei instalaţii de distilare a ţiţeiului, au fost efectuate cercetări tehnologice cu scopul unei îmbunătăţiri sensibile a economiei de materiale şi de energie ale instalaţiei. Lucrările au fost concentrate asupra măririi gradului de separare la sistemul de coloane şi micşorării cantităţilor de energie cedate vecinătăţii. Procedeul are drept caracteristici: produsul iniţial este ţiţei brut, debitul fiind de circa 5 mil. t/an; această materie primă este descompusă în cinci fracţiuni; separarea se face într-o coloană principală (C_2) cu trei coloane secundare (C3, 1, C 3, 2 şi C3, 3) cu adaos de vapori de apă drept abur de stripare, între preîncălzire şi preîncălzitor fiind montată o coloană (C1) pentru distilarea fracţiunilor uşoare, care sînt conduse apoi în mijlocul coloanei principale; coloana principală lucrează cu două refluxuri circulante, folosite pentru dirijarea calităţii produselor; încălzirea produsului iniţial şi temperatura intrării în coloane se efectuează prin încălzirea cu ajutorul produselor finale şi al refluxurilor circulante, într-un sistem de transfer de căldură şi cu un preîncălzitor cu radiaţie, încălzit cu gaze; condensarea produsului de la capătul coloanei principale C2 se face în două etape, şi anume, prima condensare se face în condensatoare cu aer, cînd se separă refluxul pentru coloanele C1 şi C2, iar a doua condensare se face cu apă, ca agent de răcire. Prin legarea coloanei pentru distilarea produselor uşoare cu coloana principală — variantă tehnologică aleasă prin simulare — se măreşte sensibil gradul de separare între benzina uşoară şi benzina grea. Datorită răcitorului cu aer, cantitatea de energie cedată vecinătăţii este micşorată, iar preîncălzirea ţiţeiului este îmbunătăţită. De asemenea se realizează o micşorare a conţinutului de gazolină în reziduul atmosferic. Modificările tehnice ale instalaţiei, derivate prin simularea sistemului, au fost în mare parte realizate, iar efectele economice prevăzute au putut fi verificate în practică.

KLEEMANN, G., GOHRKE, E., MEINL, W. şi WEIDENER, H.-G., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 8, 1989, p. 335.

E.B.

Hidrocracarea fracţiunilor petroliere grele pentru producerea de carburanţi. Un ulei petrolier de la distilarea în vid (vacuum gas oil — VGO) a fost supus hidrocracării într-un sistem cu strat fix cu curgere tip piston folosind doi catalizatori: (1% $NiO+9\%MoO_3$) şi (2% $NiO+8\%MoO_3$) pe suport de zeoli HY 10% în matrice de silico-alumină. Producţia de gaze şi gazolină urmează o cinetică de ordinul întîi în timp ce producţia de distilat mediu se abate după un anumit timp pe ambii catalizatori datorită reacţiilor de hidrocracare secundară avansată. Valorile calculate ale energiei de activare, entalpiei şi entropiei dau indicaţii privind mecanismul producerii de carburanţi pe suprafaţa catalizatorilor.

ABOLIL-GAEIT, A. K., Erdöl Erdgas Kohle, nr. 7/8, 1989, p. 319.

T.S.

Procese Claus perfecţionate. În procesele de tip Claus actual aplicate gradul de recuperare a sulfului din fluxurile supuse prelucrării este limitat de mai mulţi factori: reacţia Claus este o reacţie de echilibru şi deci conversia completă a H_2S şi SO_2 nu este posibilă, apa de proces, ce nu poate fi îndepărtată din gazele formate, afectează conversia, iar respectarea strictă a raportului stoichiometric H_2S/SO_2 L/l este dificil de realizat practic. Aceste considerente au determinat elaborarea unor procese modificate care să conducă la creşterea gradului de recuperare a sulfului. În noul proces este inclusă o fază suplimentară de oxidare a H_2S cu O_2, reacţie termodinamică completă, ce se desfăşoară în prezenţa unui catalizator ce asigură conversia completă cu selectivitate ridicată. Randamentul de recuperare a sulfului, astfel atins, este 99% şi poate fi mărit la peste 99,5% prin intercalarea pe flux anterior etapei de oxidare a unui reactor de hidrogenare catalitică a compuşilor cu sulf la H_2S.

LAGAS, J. A., BORSBOOM, J. şi HEISKOOP, G., Hydroc Process, 68, nr. 4, apr. 1989, p. 40.

T.S.

DIVERSE

Reticularea cauciucului butadien-acrilonitrilic cu diferite sisteme de vulcanizare. S-a cercetat o serie de sisteme de vulcanizare a cauciucului butadien-acrilonitrilic (NBR) folosit ca adaos la PVC întrebuinţat în industria încălţămintei, în prezenţă de diferiţi activatori. Pentru reticularea NBR s-au testat diferite răşini, cum ar fi Alkylrezol 80 TBD, Alkylnovolak 75 TB, Vulkadur RA, ChS-Epoxy 1200. Dintre acestea, Alkylnovolakul 75 TB — o răşină butilfenilformaldehidică de producţie cehoslovacă — s-a dovedit cea mai avantajoasă, ducînd la produse cu rezistenţă mecanică ridicată. Cercetarea combinaţiilor clorurate drept activatori a demonstrat că produsele organice clorurate sînt mai puţin activi în comparaţie cu clorurile de metale, mai ales $ZnCl_2$.

ORAVEC, J., SAIN, M. M., STAUDNER, E. şi BENISKA, J., Plasty a Kaucuk, 26, nr. 6, iun. 1989, p. 178.

T.A.

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor şef) Antoniu Victoria, (secretar principal de redacţie), Magdalena Georgescu (redactor de rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13.25.90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15.68.99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti.

Index 44304.

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1990

LA PUBLICAŢIILE

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje, precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.A.D.T.I.C.P. — Administraţia: Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 81 53 15 sau 15 68 99, int. 148, cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

celuloză şi hîrtie

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même, on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest, BP 12 — 202 téléph. 132590, telex 10944 ichim

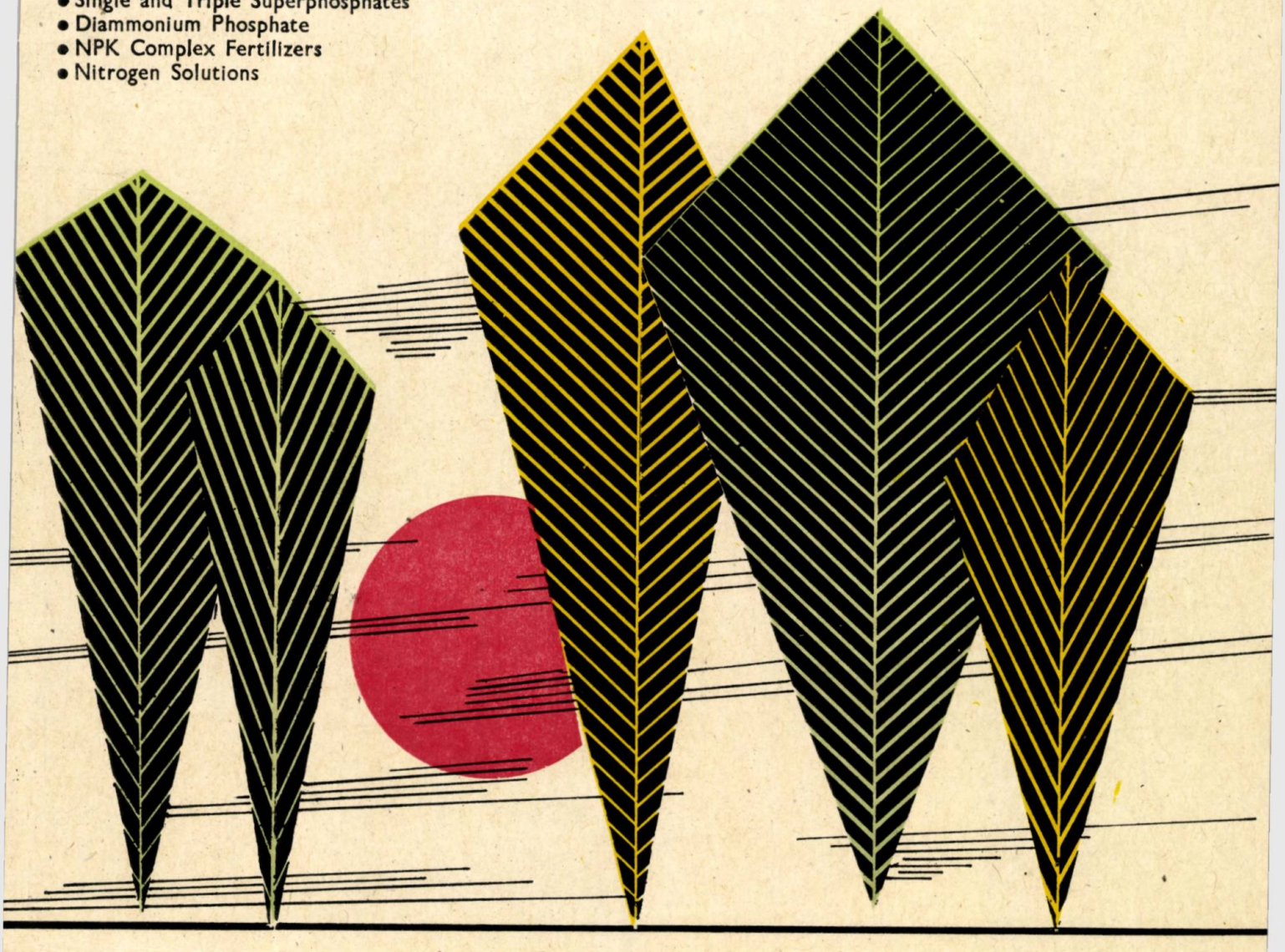
Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei, Roumanie

ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZERS

For a modern agriculture and a better crop!

Contact CHIMICA Foreign Trade Company, a reliable business partner, sole exporter welcoming any enquiries for a wide range of nitrogenous, phosphatic, and potassic fertilizers, such as:

- Urea
- Ammonium Nitrate
- Calcium Ammonium Nitrate
- Single and Triple Superphosphates
- Diammonium Phosphate
- NPK Complex Fertilizers
- Nitrogen Solutions



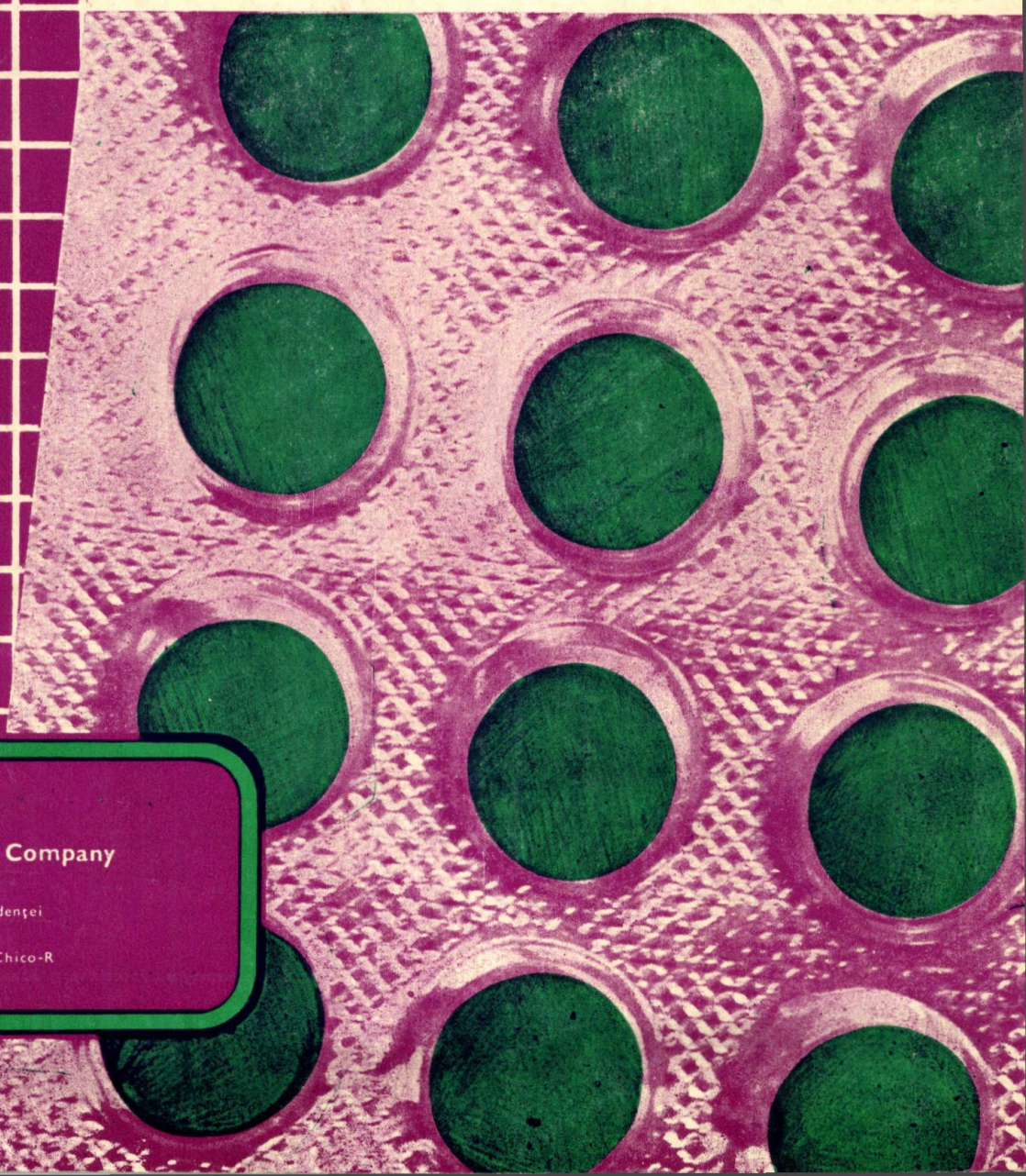
Mailing address: **CHIMICA Foreign Trade Company** • Bucharest — Romania • 202 A, Splaiul Independenţei • P.O.B.: 3915 • Telephone: 81 75 95 • Telex: 11489/10073 CHICO-R • Fax: 81 76 45

239

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3951
Telephone: 81 75 95
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 81 76 45

E 1446

3 .90

REVISTA DE CHIMIE

VG1

REFERÁLVA

R 1990 -08- 08

București
România
martie 1990
vol. 40 — pag. 205 — 300
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (3)—205—300 (1990)

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

REVISTA DE CHIMIE

- publicaţie lunară de specialitate, conţinînd articole, studii şi comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză şi rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de ţări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAŢI

posibilitatea de a insera în paginile sale

RECLAME

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteţi adresa redacţiei la:

Calea Plevnei nr. 139, Sector 6,
77131 Bucureşti — România
● CP 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Telefon 37.25.93

Abonamentele pentru străinătate se pot face prin *Rompresfilatelia*, Serviciul Export-Import, Calea Griviţei nr. 64—66, Bucureşti — România, CP 12-202, telex 10376 prsfir

- specialized monthly magazine, contains articles, studies, and essays in all the domains of chemistry
- includes abstracts of articles in English, French, Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- spread in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE CONCERNED

the opportunity to insert in its pages

ADVERTISEMENTS

regarding any kind of activity, custom-designed or on the basis of proposals by the offeror. For this purpose please contact our editorial office at:

139, Calea Plevnei, Sector 6, 77131
Bucharest — Romania
POB ● 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Phone 37.25.93

Subscriptions for abroad through: *Rompresfilatelia*, Export-Import Dept., 64/66, Calea Griviţei, Bucharest — Romania, POB 12-202, telex 10376 prsfir.

Revista noastră vă mulţumeşte anticipat pentru nota de prospeţime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. şi speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare !

Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertissements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns !

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

Martie 1990
vol. 41, pag. 205 — 300
Chem. Abs.:
RCBUAU 41 (3) 205—300 (1990)

3

1990 SEP 1 91

VALERIU V. JINESCU
Principiul energiei critice în domeniul mecanicii ruperii materialelor. I. 209

E. SEGAL
Sensibilitatea şi insensibilitatea la structură a reacţiilor catalitice 217 R

A. NICOLAE şi O. MAIOR
Sinteze de baze Schiff de la 5-formilvanilină 223

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA şi Ş. RĂDULESCU
Procedeu enzimatic ciclic cu enzime solubile pentru obţinerea acidului gluconic şi a unor derivaţi ai săi. I. Obţinerea gluconatului de calciu şi a δ-gluconolactonei 229 R

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE şi C. BORNAZ
Structura şi reactivitatea acizilor. Căldura de combustie şi de formare a unor acizi fenilacrilici 234

V. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU şi V. TEODORESCU
Obţinerea V_2O_5 sub formă plachetară, folosit în reacţia de oxidare a *o*-xilenului la anhidridă ftalică 237

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. MARCU, D. GIURGIU, N. LUCHIAN, A. ANGHELUŢĂ, I. VĂCĂRESCU şi N. RĂDULESCU
Cercetări în domeniul metilclorsilanilor. Separarea metilclorsilanilor prin rectificare. I. Rectificarea componenţilor majoritari 244

P. KRÖBL şi A. GEORGESCU
Modificarea proprietăţilor superficiale şi structurale ale unor solide prin tratament hidrotermal. I. Efectul condiţiilor tratamentului hidrotermal asupra glaucosilului 248

E. HOPÎRTEAN şi M. HORN
Electrodul membrană Pb-selectiv. Elaborarea modului de obţinere a materialului electrodic activ 252 Bc

T. DANCIU şi E. DANCIU
Echilibrul lichid—vapori în sisteme unare. I. Ecuaţie pentru corelarea presiunilor de vapori 257

D. RUSU
Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente utilizînd metode din domeniul inteligenţei artificiale. III. Sinteza sistemelor de coloane de distilare folosind metode de căutare euristică — utilizarea de funcţii de evaluare 265

G. IJAC, G. CEPOIU, C. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ şi V. MUNCACIU
Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. III 270 Bc

C. SÂRBU şi H. NAŞCU
Utilizarea energiei şi corelaţiei informaţionale în cromatografia pe strat subţire 276

C. MĂRUŢOIU, L. ROMAN, V. COMAN, P. BODOGA, şi M. VLASSA
Separarea şi identificarea unor alcaloizi din ape 281 R Bc

Biotehnologie 291 • Brevete 216, 222, 228, 233, 236, 251, 256, 275, 280 • Documentare 294 • Noutăţi pe meridiane 283 • Recenzii 208

CONTENTS

V. V. JINESCU
Principle of Critical Energy in the Mechanics of Material Breakage 209

E. SEGAL
Sensitivity and Insensitivity of Catalytic Reactions to Structure 217

A. NICOLAE, O. MAIOR
Syntheses of Schiff Bases from 5-Formylvanillin 223

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, Ş. RĂDULESCU
Cyclical Enzymatic Process with Soluble Enzymes for the Obtaining of the Gluconic Acid and its Derivatives. I. Obtaining of Calcium Gluconate and Gluconolactone 229

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ
Structure and Reactivity of Acids. Combustion and Formation Heat of Some Phenylacrylic Acids 234

V. IOVIŢĂ, S. ŞERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU, V. TEODORESCU
Obtaining of V_2O_5 Scales Applied to the *o*-xylene Oxydation to Phthalic Anhydride 237

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. MARCU, D. GIURGIU, N. LUCHIAN, A. ANGHELUŢĂ, I. VĂCĂRESCU, N. RĂDULESCU
Studies in the Field of Methylchlorosylanes. Methylchlorosylanes Separation by Rectification. I. Rectification of Preponderent Components 244

P. KRÖBL, A. GEORGESCU
Modification of Structural and Surface Properties of Solids by Hydrothermal Treatment. I. Effect of Hydrothermal Treatment Conditions on Glaucosil 248

E. HOPÎRTEAN, M. HORN
Pb-Selective Membrane Electrode. Elaboration of Obtaining Method of Active Electrode Material 252

T. DANCIU, E. DANCIU
Liquid-Vapour Balance in Unary Systems. I. Equation for Vapour Pressure Correlation 257

D. RUSU
Synthesis of Distillation Column Systems for the Separation of Multicomponent Separation by Methods of Artificial Intelligence. III. Synthesis of Distillation Column Systems by Heuristic Methods — utilization of Evaluation Functions 265

G. IJAC, G. CEPOIU, C. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, V. MUNCACIU
Improvement of the Functioning of the Electric Drive Systems for Continuous Processes at Short Disturbances of Supply Voltage. III 270

C. SÂRBU, H. NAŞCU
Use of Energy and Informational Correlation in Thin Layer Chromatography 276

C. MĂRUŢOIU, L. ROMAN, V. COMAN, P. BODOGA, M. VLASSA
Separation and Identification of Alkaloids in Waters 281

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139. C.P. 12–202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. ЖИНЕСКУ
Принцип критической энергии в области механики разрушения материалов. I 209

Э. СЕГАЛ
Чувствительность и нечувствительность каталитических реакций к структуре 217

А. НИКОЛАЕ, О. МАЙОР
Синтезы шиффовых оснований из 5-формилванилина. 223

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Э. БАРОН, К. ФЭРЭЯНУ, Э. ПОПА, Ш. РЭДУЛЕСКУ
Циклический энзимный метод с растворимыми энзимами для получения глюконовой кислоты и некоторых её производных. I. Получение глюконата кальция и δ-глюконолактона 229

Д. ЗЭВОЯНУ, И. ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, К. БОРНАЗ
Структура и реакционная способность кислот. Теплоты сгорания и образования некоторых фенилакриловых кислот 234

В. ИОВИЦЭ, С. ШЕРБАН, Р. МЭНЭИЛЭ, Л. НИСТОР, М. ВЕЛТЕР, В. ТЕОДОРЕСКУ
Получение в пластинчатой форме V_2O_5, используемого при реакции окисления о-ксилола до фталевого ангидрида 237

Ц. РУДЖИНЭ, Л. СЭКЭРЕСКУ, М. МАРКУ, Д. ДЖЮРДЖЮ Н. ЛУКЬЯН, А. АНГЕЛУЦЭ, И. ВЭКЭРЕСКУ, Н. РЭДУЛЕСКУ
Исследования в области метилхлорсиланов. Разделение метилхлорсиланов ректификацией. I. Ректификация главных компонентов 244

П. КРЁБЛ, А. ДЖОРДЖЕСКУ
Изменения поверхностных и структурных свойств некоторых твердых тел гидротермальной обработкой. I. Влияние условий гидротермальной обработки на глаукосил 248

Э. ХОПЫРТЯН, М. ХОРН
Мембранный Pb-селективный электрод. Разработка метода получения активного электродного материала 252

Т. ДАНЧУ, Е. ДАНЧУ
Равновесие жидкость-пар в одинарных системах. I. Уравнение для корреляции давлений паров 257

Д. РУСУ
Синтез систем перегонных колонн для разделения многокомпонентных смесей с использованием методов из области искусственной интеллигентности. III. Синтез систем перегонных колонн с использованием метода эвристического поиска — использование функций оценки 265

Г. ИЖАК, Г. ЧЕПОЮ, К. МИХЭЙЛЯНУ, Д. М. ПОТЛОГ, В. РУДЖИНЭ, В. МУНКАЧУ
Возможности улучшения стабильности функционирования систем электрического задействования непрерывных технологических процессов при кратковременных нарушениях питающего напряжения. III 270

К. СЫРБУ, Х. НАШКУ
Использование информационной энергии и корреляции в тонкослойной хроматографии 276

К. МЭРУЦОЮ, Л. РОМАН, В. КОМАН, Р. БОДОГА, М. ВЛАССА
Разделение и идентификация некоторых алкалоидов из воды 281

Желающие вступить в перьписку авторами могут обртиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

INHALT

V. V. JINESCU

Prinzip der kritischen Energie im Bereich der Mechanik des Werkstoffbruches (I) 209

E. SEGAL

Empfindlichkeit und Unempfindlichkeit der katalytischen Reaktionen bei Struktur 217

A. NICOLAE, O. MAIOR

Synthese der Schiff-Basen von 5-Formylvanillin 223

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU

Zyklisches Enzymverfahren mit löslichen Enzymen zur Herstellung der Glukonsäure und einiger derer Derivate. I. Herstellung von Kalciumglukonat und δ-Glukonolakton 229

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Struktur und Reaktivität der Säuren. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger Phenylakrylsäuren 234

V. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER, V. TEODORESCU

Herstellung von V_2O_5 in Plattenform für Anwendung bei der Oxydationsreaktion von o-Xilol zu Phtalanhydrid 237

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. MARCU, D. GIURGIU, N. LUCHIAN, A. ANGHELUȚĂ, I. VĂCĂRESCU, N. RĂDULESCU

Untersuchungen im Bereich der Methylchlorsilane. Trennung der Methylchlorsilane durch Rektifizierung. I. Rektifizierung der Mehrheit der Komponenten 244

P. KRÖBL, A. GEORGESCU

Modifizierung der oberflächigen und strukturellen Eigenschaften einiger Festkörper durch hydrothermale Behandlung. I. Wirkung der Bedingungen der hydrothermalen Behandlung auf dem Glaukosyl 248

E. HOPÎRTEAN, M. HORN

Die selektive Pb-Membranelektrode. Ausarbeiten der Herstellungsmethode des aktiven Elektrodenmaterials 252

T. DANCIU, E. DANCIU

Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht in Monosystemen. I. Gleichung zur Korrelation der Dampfdrücke 257

D. RUSU

Synthese der Destillationskolonnensysteme zur Trennung der Mehrkomponentengemische durch Methoden aus dem Gebiet der künstlichen Intelligenz. III. Synthese der Destillationskolonnensysteme durch euristischen Suchmethoden — anwendungen der Bewertungsfunktionen 265

G. IJAC, G. CEPOIU, C. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, V. MUNCACIU

Verbesserungsmöglichkeiten der Betriebsstabilität der Systeme des elektrischen Antriebs für kontinuierliche Verfahrensprozesse bei kurzen Schwankungen der Netzspannung. III 270

C. SÂRBU, H. NAȘCU

Anwendung der Energie und der Informationskorrelation in der Dünnschichtchromatographie 276

C. MĂRUȚOIU, L. ROMAN, V. COMAN, P. BODOGA, M. VLASSA

Trennung und Identifizierung einiger Alkaloide aus Wässern 281

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

SOMMAIRE

V. V. JINESCU

Principe de l'énergie critique au domaine de la mécanique de la rupture des matériaux. I 209

E. SEGAL

Sensibilité et insensibilité à la structure des réactions catalytiques 217

A. NICOLAE, O. MAIOR

Synthèses de bases Schiff de la 5-formylvanilline 223

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU

Procédé enzymatique cyclique à enzymes solubles pour l'obtention de l'acide gluconique et de ses dérivés. I. Obtention du gluconate de calcium et de la δ-gluconolactone 229

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure et réactivité des acides. Chaleur de combustion et de formation de quelques acides phénylacryliques 234

V. IOVIȚĂ, S. ȘERBAN, R. MĂNĂILĂ, L. NISTOR, M. VELTER, V. TEODORESCU

Obtention de V_2O_5 sous forme plaquettaire, utilisé dans la réaction d'oxydation de l'o-xylène à l'anhydride phtalique 237

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. MARCU, D. GIURGIU, N. LUCHIAN, A. ANGHELUȚĂ, I. VĂCĂRESCU, N. RĂDULESCU

Recherches au domaine des méthylchlorsilans. Séparation des méthylchlorsilans par rectification. I. Rectification des composants majoritaires 244

P. KRÖBL, A. GEORGESCU

Modification des propriétés superficielles et structurales de quelques solides par traitement hydrothermal. I. Effet des conditions du traitement hydrothermal sur glaucosile 248

E. HOPÎRTEAN M. HORN

Electrode membrane Pb-sélective. Elaboration du moyen d'obtention du matériel électrodique actif 252

T. DANCIU, E. DANCIU

Equilibre liquide-vapeurs en systèmes unaires. I. Equation pour la corrélation des pressions de vapeurs 257

D. RUSU

Synthèse des systèmes de colonnes de distilation pour la séparation des mélanges multicomposants en utilisant des méthodes du domaine de l'intelligence artificielle. III. Synthèse des systèmes de colonnes de distilation en employant des méthodes de recherche heuristique — utilisation de fonction d'évaluation 265

G. IJAC, G. CEPOIU, C. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, V. MUNCACIU

Possibilités d'amélioration de la stabilité de fonctionement des systèmes de mises en mouvement électriques pour les processus technologiques continus à de brèves perturbations de la tension d'alimentation. III. 270

C. SÂRBU, H. NAȘCU

Utilisation de l'énergie et de la corrélation informationelle dans la chromatographie à couche mince 276

C. MĂRUȚOIU, L. ROMAN, V. COMAN, P. BODOGA, M. VLASSA

Séparation et identification de quelques alcaloïdes des eaux 281

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

EXPERIENȚĂ VASTĂ, PROGRAME DE CALCUL
aplicații cu rezultate foarte bune pentru sute de instalații din țară și străinătate

LICENȚE ȘI ATESTĂRI INTERNE ȘI INTERNAȚIONALE
pentru proiectare, verificare documentații de autorizare instalații conducte termice și tehnologice

IPROCHIM - SECȚIA INSTALAȚII TERMICE

primește comenzi atît din țară cît și din străinătate și execută în condiții de calitate deosebită proiecte de:

CENTRALE termice și electrice de termoficare industrială pentru abur, apă fierbinte, apă caldă pentru procese tehnologice și încălzire.

INSTALAȚII TERMICE INDUSTRIALE
- cu agenți organici (ulei mineral, diphyl)
- cu grupuri diesel-electrice de siguranță
- pentru dedurizare și demineralizare apă
- pentru recuperare resurse energetice
- pentru reducere-răcire abur

GOSPODĂRII COMPLETE
- combustibili, carburanți, lubrifianți
- colectare-recuperare condensat
- aer comprimat tehnic și instrumental inclusiv agregate uscare aer
- compresoare gaze tehnice (CO_2, NH_3, etc.)

TEHNICA FRIGULUI
- instalații frigorifice inclusiv utilaje componente
- pompe de căldură
- instalații producere gheață
- patinoare artificiale
- camere termostatate; camere de congelare și refrigerare inclusiv pentru produse alimentare.

MONTAJ CONDUCTE de transport apă fierbinte, lichide și gaze tehnologice chimice.
- Diametre conducte: pînă la Φ 2000mm.
- Presiuni: de la vid înaintat pînă la 200 at.
- Temperaturi de la -50°C la +700°C.
- Materiale confecție oțeluri, oțeluri aliate, metale neferoase, materiale ceramice, materiale plastice, cu protecții antiacide, izolații, sisteme manșonate.

SISTEMATIZARE ȘI OPTIMIZARE PRIN REGLARE AUTOMATĂ pentru ansambluri de conducte de ABUR-CONDENS, APĂ FIERBINTE - APĂ CALDĂ, APĂ RĂCIRE - SOLĂ inclusiv prin echilibrare hidrodinamică a rețelelor.

SPECIAL! pentru PLATFORME INDUSTRIALE VECHI sau în proces de RESTRUCTURARE se pot efectua la comandă următoarele lucrări:
- RELEVEE și aducerea la zi a documentației urmate de expertize tehnice pentru planificare și executare de REPARAȚII CAPITALE
- STUDII TEHNICO-ECONOMICE de analiză și diagnosticare a modului de funcționare a instalațiilor energotehnologice inclusiv soluții pentru eficientizarea procesului și reducerea consumului energetic.
- ASISTENȚĂ TEHNICĂ pentru montaj și punere în funcțiune instalații din țară și străinătate
- ACȚIUNI de cooperare cu institute de proiectare de specialitate din străinătate.
- CONSULTING.

Folosind experiența IPROCHIM secția TERMO, vă asigurăm recuperarea rapidă și garantată a cheltuielilor!

Relații: Telefon: 11.36.70 sau 11.79.40 interioare 115, 173
Telex: 11097/735

Adresa: București, sector 1, cod 71147, str. M. Eminescu nr. 19-21

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice în domeniul mecanicii ruperii materialelor. I

C.Z.: 620.17

Se expun întîi principalele concepte ale mecanicii ruperii materialelor, precum şi condiţiile de admisibilitate a solicitărilor simple pentru materiale cu şi fără plasticitate. Pe baza principiului energiei critice se stabilesc criterii de rupere pentru materiale cu fisuri solicitate corespunzător unui singur mecanism de rupere (criterii de rezistenţă şi criterii de deformare) atît pentru cazul solicitării statice, cît şi pentru cazul solicitării variabile. Relaţiile obţinute sînt bine verificate de rezultatele experimentale din literatură.

The main concept of the mechanics of the material fracture and the criteria of admissible stress for materials with or without plasticity are first presented. Starting from the critical energy principle the fracture criteria are established for materials with cracks required according to a single fracture mechanism (strength and strain criteria) both for statical and for variable stresses. The obtained relationships agree to the experimental results.

Представляются вначале главные понятия механики разрушения материалов как и условия допустимости простых нагрузок для материалов с и без пластичности. На основе принципа критической энергии устанавливаются критерии разрыва для материалов с трещинами, под нагрузкой отвегающие единоюу механизму разрыва (критерии сопротивления и критерии дефорисуия) как для случая статическогй нагрузки, так и для случая переменной нагрузки. Полученные отношения хорошо согпасрютгя с экспериментальными результатами из литературы.

I. Unele concepte ale mecanicii ruperii materialelor

1. *Tensiuni*

Materialele au — în general — din naştere defecte, mai mari sau mai mici, care pot fi asimilate ca fisuri sau microfisuri. O fisură alungită, de exemplu, poate fi considerată eliptică (fig. 1), cu semiaxa mare egală cu l şi cu semiaxa mică, b, tinzînd către zero.

Prezenţa fisurii determină o concentrare de tensiuni pe distanţa c măsurată de la vîrful fisurii. Tensiunea maximă la vîrful fisurii (prin analogie cu cazul unei găuri eliptice) într-o placă solicitată cu tensiune uniformă, perpendicular pe axa mare [1] poate fi scrisă sub forma (fig. 1,a):

$$\sigma_{max} = \sigma + \Delta\sigma, \tag{1}$$

în care efectul prezenţei fisurii este dat de:

$$\Delta\sigma = 2\sigma\frac{l}{b} = 2\sigma\sqrt{\frac{l}{r}} \tag{2}$$

unde $r = b^2/l$ este raza de curbură a elipsei la „vîrful" fisurii.

Starea de tensiuni într-un punct al unei *plăci* construită dintr-un material cu comportare liniar—elastică (fig. 1, *b*) avînd coordonatele ρ şi θ faţă de vîrful fisurii, se exprimă prin relaţiile [1]:

$$\left.\begin{aligned}\sigma_x &= \sigma\cdot\sqrt{\pi\cdot l}\cdot f_1(r,\theta)\\ \sigma_y &= \sigma\cdot\sqrt{\pi\cdot l}\cdot f_2(r,\theta)\\ \tau_{xy} &= \sigma\cdot\sqrt{\pi\cdot l}\cdot f_3(r,\theta)\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

în care funcţiile $f_1(\rho,\theta)\ldots f_3(\rho,\theta)$ depind în general de forma corpului cu fisuri.

2. *Factorul de intensitate a tensiunii*

Se constată că oricare dintre tensiunile într-un punct al plăcii este proporţională cu mărimea constantă

$$K = \sigma\cdot\sqrt{\pi\cdot l}, \tag{4}$$

numită *factorul de intensitate a tensiunii.*

Factorul K este direct proporţional cu coeficientul de concentrare a tensiunilor în stare elastică. El exprimă concentrarea de tensiuni într-un corp elastic, în zona adiacentă vîrfului fisurii.

Cunoaşterea factorului K permite determinarea completă a stării de tensiuni la vîrful fisurii.

În toate cazurile, independent de forma corpului solicitat, factorul de intensitate a tensiunii are forma generală,

Conf. dr. ing. VALERIU V. JINESCU Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Mecanică.

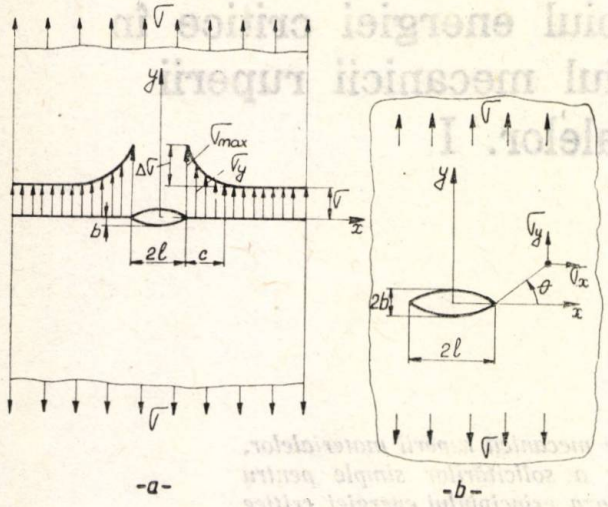


Fig. 1. Fisură eliptică într-o placă plană solicitată uniaxial.

$$K = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot l \cdot F}, \tag{5}$$

în care F este un factor de formă, a cărui valoare depinde de geometria corpului şi de forma fisurii [1—7], iar l, este dimensiunea caracteristică a fisurii (semilungime în general sau adîncime, după caz).

3. *Condiţia de admisibilitate a stării de solicitare*

Pentru materialele cu fisuri, care înainte de rupere se comportă *fragil sau cvasifragil* (deformarea înainte de rupere este elastică sau se caracterizează printr-o zonă plastică neînsemnată la vîrful fisurii) se utilizează *criterii bazate pe starea de solicitare* (criterii de rezistenţă) pentru aprecierea capacităţii portante sau a admisibilităţii stării de solicitare. În acest caz tensiunea de solicitare $\sigma \leqslant (0{,}7 \div 1{,}0) \cdot \sigma_c$.

Pentru *materiale cu fisuri* însă cu *capacitate relativ mare de deformare plastică*, se recurge la *criterii de deformare* pentru aprecierea admisibilităţii stării de solicitare.

3.1. Criterii bazate pe starea de solicitare

Aceste criterii mai poartă numele şi de criterii de rezistenţă.

a. Condiţia de rezistenţă, în general, se exprimă prin relaţia:

$$\sigma \leqslant \sigma_{\lim}, \tag{6}$$

în care $\sigma_{\lim}$ este tensiunea limită pentru materialul corpului, determinată pentru condiţiile specifice solicitării (solicitare statică sau dinamică, temperatura de regim etc).

b. Condiţia de rezistenţă pentru materiale cu fisuri avînd comportare liniar — elastică dar capacitate mică de deformare plastică.

b_1. Condiţia de rezistenţă pe baza factorului de intensitate a tensiunii se exprimă prin relaţia:

$$K \leqslant K_{\lim}, \tag{7}$$

în care $K_{\lim}$ este valoarea limită a factorului de intensitate a tensiunii; acesta reprezintă o fracţiune din valoarea critică a lui K, notată K_c.

Atunci cînd K devine egal cu K_c, fisura începe să se *propage spontan*. Valoarea lui K_c se determină experimental; ea depinde de natura materialului, de compoziţia chimică a acestuia, de tratamentele termice cărora le-a fost supus precum şi de mediul în care se află materialul (agresivitatea chimică, neutroni etc). Mărimea K_c este denumită şi *tenacitatea la rupere* [3, 4].

Ruperea materialelor se produce după anumite mecanisme. Tipurile sau mecanismele de rupere acceptate în prezent (*I, II, III*) sînt reprezentate în figura 2 şi au următoarele particularităţi:

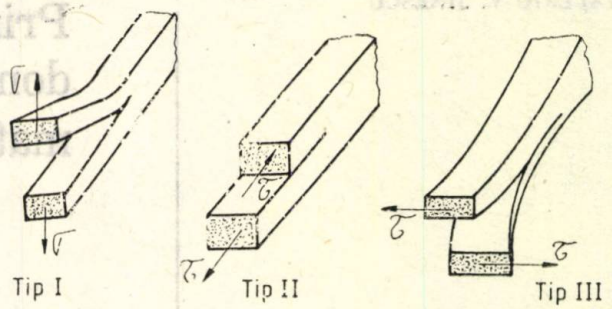


Fig. 2. Mecanisme elementare ale ruperii materialelor [1, 2].

I — se caracterizează prin deschiderea simetrică a fisurii; deplasarea relativă a laturilor opuse este perpendiculară pe suprafaţa fisurii;

II, III — se caracterizează prin separarea asimetrică a corpului în părţi componente, prin deplasarea relativă de forfecare paralel (II) şi respectiv perpendicular (*III*), la frontul fisurii.

În funcţie de mecanismul fisurării, factorului K i se atribuie indicele corespunzător, astfel încît mecanismului *I* de solicitare îi corespunde factorul de intensitate a tensiunii K_I, mecanismului *II* îi corespunde K_{II} şi mecanismului *III* — factorul K_{III}. Pentru mecanismele de rupere *II* şi *III* în relaţia generală (5) tensiunea normală σ se înlocuieşte cu tensiunea tangenţială corespunzătoare τ, obţinîndu-se:

$$K_{II,\ III} = \tau \cdot \sqrt{\pi \cdot l \cdot F}. \tag{8}$$

Orice caz real de fisurare poate fi descris prin combinarea celor trei *cazuri elementare* de fisurare descrise în figura 2. În mod obişnuit creşterea fisurii se produce predominant după mecanismul *I*.

K_c este tensiunea de rupere în cazul în care nu se realizează starea plană de deformare; aceasta — aşa cum rezultă din figura 3 — depinde de grosimea s a epruvetei. La grosimi mai mari decît s_c tenacitatea K_c tinde către valoarea minimă K_{Ic}, care fiind independentă de geometria corpului a fost adoptată drept *caracteristică de material*. K_{Ic} reflectă rezistenţa la iniţierea propagării unei fisuri preexistente, pentru cazurile în care deformarea plastică la vîrful fisurii este suficient de mică în raport cu mărimea fisurii. Aceasta se realizează numai la materialele cu capacitate mică de deformare în stadiul premergător ruperii, respectiv la materiale cu raportul σ_c/σ_r apropiat de unitate [4].

b_2. Condiţia de rezistenţă pe baza integralei J

Integrala J, definită pe un contur oarecare în interiorul corpului material este independentă de conturul ales. În cazul unei fisuri se poate recurge la orice contur care pleacă de pe o faţă a fisurii înconjoară vîrful fisurii şi se opreşte pe faţa opusă a fisurii. Dacă o fisură de lungime l avansează cu distanţa infinitesimală Δl, atunci integrala J este egală cu rata descreşterii energiei potenţiale de deformare U, a

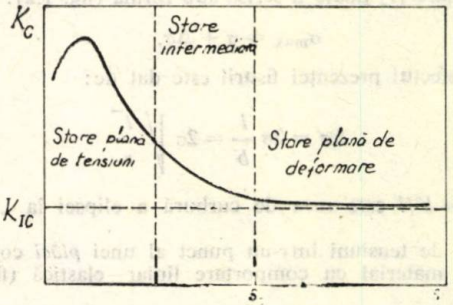


Fig. 3. Dependenţa tenacităţii la rupere, K_c, de grosimea s, a materialului.

unui corp plan [4]:

$$J = -\frac{\partial U}{\partial l},$$

în care U este energia pe unitatea de grosime a corpului.

Integrala J poate fi utilizată atît pentru corpuri cu comportare liniar — elastică cît şi pentru comportare neliniar — elastică şi deci şi pentru comportare plastică a materialului.

Iniţierea extinderii unei fisuri are loc atunci cînd J atinge o valoare critică, J_c. În cazul *stării plane de deformare* (ca şi în cazul lui K_c — fig. 3), J_c atinge valoarea minimă, J_{Ic}.

Pentru corpuri din materiale cu comportare liniar-elastică ca şi al celor cu deformaţii plastice limitate la vîrful fisurii [4], de exemplu:

$$J_I = \frac{1-\upsilon^2}{M_e} \cdot K_I^2, \qquad (9)$$

în care ν este coeficientul contracţiei transversale a materialului, iar M_e — modulul de elasticitate. Din relaţia (9) rezultă că valoarea critică este:

$$J_{Ic} = \frac{1-\upsilon^2}{M_e} \cdot K_{Ic} \qquad (9.1)$$

3.2. Criterii de deformare

Pentru materiale cu fisuri însă cu capacitate relativ mare de deformare plastică la vîrful fisurii înainte de rupere, condiţia de admisibilitate a stării de solicitare se exprimă cu ajutorul conceptului de *deschiderea* sau *deplasarea la vîrful fisurii*, (fig. 4). Condiţia de admisibilitate se exprimă prin relaţia:

$$\delta \leqslant \delta_{\lim}, \qquad (10)$$

în care $\delta_{\lim}$ este valoarea limită a lui δ şi reprezintă o fracţiune din valoarea critică δ_c.

În cazul stării plane de tensiune cu $\sigma \leqslant 0{,}6\ \sigma_c$, pentru materiale cu comportare liniar — elastică, neecruisabile (material ideal — plastic) ca şi în cazul neglijării ecruisării [4, 8]:

$$\left.\begin{aligned} \delta &= \frac{\pi \cdot \sigma^2 \cdot l}{M_e \cdot \sigma_c} = \frac{K^2}{M_e \cdot \sigma_c}; \\ \delta_c &= \frac{\pi \cdot \sigma_{cr}^2 \cdot l}{M_e \cdot \sigma_c} = \frac{K_c^2}{M_e \cdot \sigma_c}, \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

în care σ_{cr} este tensiunea care aplicată corpului material determină atingerea stadiului critic (iniţierea extinderii fisurii); M_e — modulul de elasticitate; σ_c — limita de curgere.

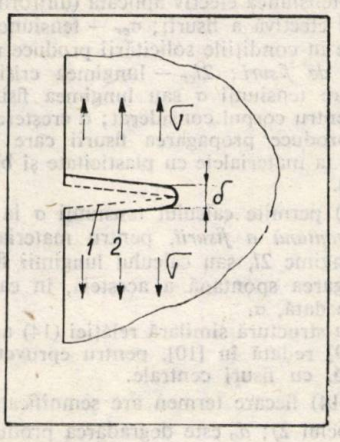


Fig. 4. Extinderea plastică la vîrful fisurii:
1 — fisura iniţială; *2* — fisura extinsă plastic.

4. *Energia specifică*

În domeniul mecanicii ruperii, energia implicată în procesul de rupere se raportează la unitatea de arie a fisurii nou create:

$$E = \frac{d\xi}{dS},$$

unde $d\xi$ este energia de rupere necesară pentru obţinerea noii fisuri cu aria de rupere dS.

Energia specifică astfel obţinută (numită şi flux de energie la vîrful fisurii [6]), în funcţie de mecanismul de rupere, pentru materiale cu comportare elastică liniară, are expresiile înscrise în tabelul 1. Valoarea critică a energiei specifice corespunde propagării spontane a fisurii.

Energia specifică critică, E_{cr} pentru materiale cu comportare liniar — elastică, se calculează cu relaţiile din tabelul 1, în funcţie de mecanismul ruperii, înlocuind pe K cu K_c. De exemplu, în cazul *I,a* din tabelul 1, valoarea critică a energiei specifice are expresia:

$$E_{I,cr} = \frac{K_{I,c}}{G} \cdot \frac{m+1}{4m},$$

iar raportul energiilor (atît pentru *I,a*, cît şi pentru *I,b*):

$$\frac{E_I}{E_{Icr}} = \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^2. \qquad (12)$$

În mod analog rezultă:

$$\frac{E_{II}}{E_{II,cr}} = \left(\frac{K_{II}}{K_{IIc}}\right)^2 \text{ şi } \frac{E_{III}}{E_{III,cr}} = \left(\frac{K_{III}}{K_{IIIc}}\right)^2. \qquad (12.1)$$

Rapoartele (12) şi (12.1) sînt subunitare şi au semnificaţia degradării materialului produsă de mecanismul de rupere corespunzător (tabelul 2).

Tabelul 1

ENERGIA SPECIFICĂ SAU FLUXUL DE ENERGIE LA VÎRFUL FISURII PENTRU MATERIALE CU COMPORTARE ELASTICĂ — LINIARĂ, ÎN J/m², ÎN FUNCŢIE DE MECANISMUL RUPERII (I, II SAU III)

Mecanismul de rupere	Energia specifică
I	$E_I = \frac{K_I^2}{G} \cdot \frac{m+1}{4m}$ — pentru stare plană de deformare (*a*)
	$E_I = \frac{K_I^2}{G} \cdot \frac{m}{3m-1}$ — pentru stare plană de tensiuni (*b*)
II	$E_{II} = \frac{K_{II}^2}{G} \cdot \frac{m+1}{4m}$
III	$E_{III} = \frac{K_{III}^2}{2G}$

G — modulul de elasticitate transversală;

$m = \frac{K_v}{G} + \frac{1}{3}$;

K_v — modulul de elasticitate cubică

Tabelul 2

EXPRESII ALE DEGRADĂRII PRODUSĂ MATERIALULUI ÎN FUNCȚIE DE COMPORTAREA ACESTUIA

Degradarea produsă se exprimă în funcție de:	Notația degradării parțiale:	Comportarea materialului		
		liniar-elastică	neliniar-elastică	de corp rigid
— Mecanismul de rupere: —*I*	$d_{KI} = \frac{E_I}{E_{I,cr}}$	$\left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^2$	$\left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^{\frac{1}{a}+1}$	$\frac{K_I}{K_{Ic}}$
—*II*	$d_{KII} = \frac{E_{II}}{E_{II,cr}}$	$\left(\frac{K_{II}}{K_{IIc}}\right)^2$	$\left(\frac{K_{II}}{K_{IIc}}\right)^{\frac{1}{b}+1}$	$\frac{K_{II}}{K_{IIc}}$
—*III*	$d_{KIII} = \frac{E_{III}}{E_{III,cr}}$	$\left(\frac{K_{III}}{K_{IIIc}}\right)^2$	$\left(\frac{K_{III}}{K_{IIIc}}\right)^{\frac{1}{b}+1}$	$\frac{K_{III}}{K_{IIIc}}$
— Tensiunea uniformă aplicată, σ	d_σ	$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2$	$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}$	$\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}$
— Deformația specifică, ε	d_ε	$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^2$	$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^{a+1}$	—
— Lungimea fisurii, $2\,l$	d_l	$\frac{l}{l_{cr}} = \left(\frac{K}{K_c}\right)^2$	$\left(\frac{l}{l_{cr}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+1\right)} = \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^{\frac{1}{a}+1}$	$\sqrt{\frac{l}{l_{cr}}} = \frac{K_I}{K_{Ic}}$
— Deplasarea la vîrful fisurii, δ	d_δ	$\frac{\delta}{\delta_c}$	$\left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+1\right)}$	—

II. Criterii de rupere pentru materiale cu fisuri solicitate corespunzător unui singur mecanism de rupere

1. *Criterii bazate pe starea de solicitare*

1.1. Cazul solicitării statice sau cvazistatice cu tensiuni normale

a. Pentru materiale cu *comportare liniar — elastică* energia specifică totală la vîrful fisurii, ținînd seama de *expresia principiului energiei critice* (1) din [7], precum și de relațiile (1) și (2), poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{E(\sigma)}{E_{cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) + \frac{E(\Delta\sigma)}{E_{cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_{\Delta\sigma}}{P}\right) = 1, \quad (13)$$

în care s-a considerat că la atingerea stării critice la vîrful fisurii, energia specifică totală, $E_t = E_{cr}$.

Așa cum s-a arătat anterior [7]:

$$E(\sigma) = \frac{\sigma^2}{2M_e}; \quad E(\Delta\sigma) = \frac{(\Delta\sigma)^2}{2M_e} \quad (13.1)$$

și, corespunzător:

$$E_{cr} = E_{cr}(\sigma_{cr}) = \frac{\sigma^2_{cr}}{2M_e} \text{ și } E_{cr} = E_{cr}(\Delta\sigma) = \frac{(\Delta\sigma_{cr})^2}{2M_e} \quad (13.2)$$

unde σ_{cr} este tensiunea critică pentru materialul fără fisuri.

Extinderea fisurii se produce numai sub acțiunea tensiunilor de întindere; tensiunile de compresiune determină închiderea fisurii. Ca urmare, din punct de vedere practic interesează numai cazul tensiunilor de întindere, deoarece ele acționează în sensul desfășurării fenomenului analizat (extinderea fisurii pînă la rupere), astfel încît:

$$\operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) = \operatorname{sign}\left(\frac{P_{\Delta\sigma}}{P}\right) = +1.$$

Cu aceasta, din relația (13) rezultă:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_{cr}}\right)^2 = 1,$$

sau, ținînd seamă și de relația (2) se obține:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \frac{l/r}{(l/r)_{cr}} = 1.$$

În ipoteza că în cele două stări (efectivă și critică) raza de curbură la vîrful fisurii, r, este aceeași, din relația precedentă rezultă:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \frac{l}{l_{cr}} = 1, \quad (14)$$

în care σ este tensiunea efectiv aplicată (uniform distribuită); $2l$ — lungimea efectivă a fisurii; σ_{cr} — tensiunea critică sau tensiunea care în condițiile solicitării produce ruperea materialului *lipsit de fisuri:* $2l_{cr}$ — lungimea critică a fisurii, corespunzătoare tensiunii σ sau lungimea fisurii care este periculoasă pentru corpul considerat; o creștere neînsemnată a tensiunii produce propagarea fisurii care are lungimea $2l_{cr}$ (continuu la materialele cu plasticitate și brusc la materialele fragile).

Relația (14) permite calculul tensiunii σ la care începe *propagarea spontană a fisurii,* pentru materialul cu fisuri inițiale de lungime $2l$, sau calculul lungimii fisurii, la care începe propagarea spontană a acesteia, în cazul solicitării cu o tensiune dată, σ.

O relație cu structură similară relației (14) a fost obținută în lucrarea [9] redată în [10], pentru epruvete din oțeluri de cale ferată, cu fisuri centrale.

În relația (14) fiecare termen are semnificația degradării, și anume (tabelul 2); d_σ este degradarea produsă de solicitarea cu tensiunea uniformă σ, iar d_l — degradarea suplimentară la vîrful fisurii produsă de prezența acesteia.

Ca urmare, relaţia (14) poate fi scrisă sub forma generală:

$$d_\sigma + d_l = D_\sigma, \qquad (14.1)$$

în care D_σ este degradarea totală produsă de tensiunea normală, sau sub forma particulară (15) din tabelul 3.

Ţinînd seama de expresia (15) a lui K, se poate scrie că:

$d_l = d_K = (K/K_c)^2$ astfel încît relaţia (15) devine (15.1) din tabelul 3.

Pentru $D_\sigma = 1$, relaţia (15.1) devine chiar relaţia propusă de Morozov, redată în lucrarea [11].

Ruperea materialului se produce la atingerea valorii critice a lui D (aici $D = D_\sigma$), respectiv, pentru:

$$D \geqslant D_{cr}, \qquad (16)$$

în care $D_{cr} \leqslant 1$. Pentru materialele ideale $D_{cr} = 1{,}0$. Materialele reale, cu defecte de formă diferită de cele ideale (considerate teoretic) avînd valorile caracteristicilor mecanice situate într-un anumit *domeniu de împrăştiere*, se caracterizează prin $D_{cr} < 1$ şi în general prin valori cuprinse între două limite extreme. Abaterea lui D_{cr} determinată experimental, de la valoarea teoretică $D_{cr} = 1{,}0$ se datoreşte şi incertitudinii în determinarea practică a lungimii critice, $2\,l_{cr}$ a fisurii.

Dacă în cazul solicitării la oboseală oligociclică, de exemplu, se înlocuieşte $\sigma = \sigma_{max}$ şi $\sigma_{cr} = \sigma_r$, relaţia (15) împreună cu relaţia (16) redau condiţiile ruperii pentru unele aliaje de aluminiu cu $\sqrt{D_\sigma} = 0{,}5 \div 0{,}8$ (fig. 5).

Determinările experimentale [10] au arătat că tensiunea maximă la care se produce ruperea epruvetelor din aliaje uşoare, solicitate la oboseală oligociclică se micşorează drastic cu creşterea numărului ciclurilor de solicitare, începînd de la $n_s \approx 1\,000$ cicluri de solicitare, în cazul epruvetelor fără fisuri şi de la $n_s^* = 100 \div 200$ cicluri, în cazul epruvetelor cu fisuri laterale (superficiale) (fig. 6) unde n_s şi n_s^* este numărul ciclurilor de solicitare pînă la care ruperea

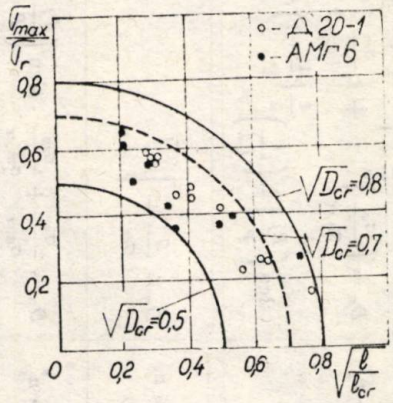


Fig. 5. Interdependenţa dintre tensiunea maximă relativă (σ_{max}/σ_r) şi semilungimea relativă a fisurii ($\sqrt{l/l_{cr}}$) pentru aliajele de aluminiu [10, 12]:

Δ 20—1 [Al + Cu (6,04%) + Mn (0,32%) + Ti (0,056%) + Zr (0,17%) + + V (0,08%) + Zn (0,02%) + Mg (0,02%) + Fe (0,13%) + Si (0,12%)] — AMr 6 [Al + Mg (5,83%) + Mn (0,75%) + Fe (0,26%) + + Si (0,24%) + Ti (0,03%) + Cu (0,01%) + Zn (0,01%) + + Be (0,0003%)].

are caracter cvazistatic. La $n > n_s$ sau n_s^* ruperea se produce prin oboseală. Din relaţiile (15) şi (16) rezultă că tensiunea maximă la care se produce ruperea unei epruvete cu fisuri:

$$\sigma = \sigma_{cr} \cdot \sqrt{D_{cr} - \left(\frac{l}{l_{cr}}\right)}$$

este mai mică decît pentru epruvetele fără fisuri, atît la $n \leqslant n_s^*$ cicluri, cît şi la $n > n_s^*$.

Valorile σ_{max} obţinute experimental pentru epruvetele cu fisuri se caracterizează printr-o împrăştiere relativ mare; acestea se află într-un interval cuprins între două curbe limită (fig. 5), ceea ce face ca degradarea totală critică să se caracterizeze printr-un interval de valori $\sqrt{D_{cr}} = 0{,}5 \div 0{,}7$ (fig. 5).

Pentru epruvetele cu fisuri la $n > n_s^*$ cicluri de solicitare, lungimea fisurilor începe să crească (fig. 6) ceea ce are ca urmare micşorarea rezistenţei la oboseală, respectiv micşorarea lui $\sigma = \sigma_{max}$, fapt confirmat şi de relaţia (15).

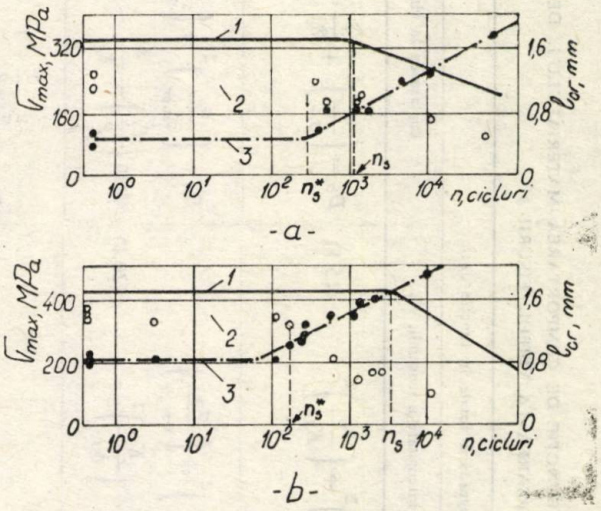


Fig. 6. Curba de rezistenţă la oboseală oligociclică pentru epruvete fără fisuri (*1*) şi cu fisuri (*2*), din aliajele de aluminiu [10]:

Δ 20—1 (*a*) şi AMr 6(*b*). Curba 3 reprezintă semilungimea fisurii (*l*) de la care începe propagarea spontană a acesteia.

b. Pentru materiale cu comportare elastică neliniară (34 în [13]) solicitate static sau cvazistatic, aplicînd acelaşi raţionament, în locul relaţiilor (15) şi (15.1) se obţin relaţiile (17) şi (17.1) din tabelul 3.

c. În cazul solicitării statice a unui material cu comportare de *corp rigid*, precum şi în cazul solicitării prin şoc a unui material elastic, $1/a = 0$, încît din relaţiile (17) şi (17.1) se obţin relaţiile (18) şi (18.1) din tabelul 3.

Condiţia de rupere rămîne cea exprimată de relaţia (16).

La solicitarea prin şoc, σ_{cr} se înlocuieşte cu rezistenţa la rupere dinamică, σ_{rd}, a cărei valoare depinde de viteza de solicitare. În general [14]:

$$\sigma_{rd} = \sigma_r \cdot (1 + k_d)$$

unde k_d este un coeficient subunitar a cărui valoare se micşorează cu micşorarea rezistenţei de rupere statică, σ_r.

Relaţiile (15), (17), (18) şi, respectiv, (15.1), (17.1) şi (18.1) împreună cu relaţia (16) reprezintă *criterii de rupere a materialelor cu fisuri solicitate static sau cvazistatic* (oboseală la $n \leqslant n_s$).

1.2. Cazul solicitării variabile la $n > n_s$ cu tensiuni normale

a. Pentru $n > n_s$ sau n_s^*, pe baza relaţiei fundamentale a principiului energiei critice, pentru un material cu *comportare elastică neliniară* ((34) în lucrarea [13]), cu considerarea şi a relaţiilor (2), (12), (13,*a*) şi (13,*b*), prin analogie cu cazul comportării liniar-elastice, se obţin relaţiile (19) şi (19.1) din tabelul 3, în care $\sigma_{a,cr}$ şi $\sigma_{m,cr}$ se determină, pe baza celor înscrise sub relaţia (38) din [13]. În relaţia (19) se pune în evidenţă influenţa semnului tensiunii medii asupra durabilităţii totale a materialului.

b. Pentru materialele cu comportare liniar-elastică, în relaţiile (19) şi (19.1) se înlocuieşte $a = 1$ şi se obţin relaţiile (20) şi (20.1) din tabelul 3.

c. Pentru materialele cu comportare de *corp rigid*, ca şi pentru cele cu comportare *elastică* însă solicitate cu frecvenţă foarte mare (echivalent cu un şoc) $\frac{1}{a} = 0$, încît din

Tabelul 3

EXPRESII ALE DEGRADĂRII TOTALE D_σ ÎN RAPORT CU STAREA CRITICĂ PRODUSĂ DE TENSIUNEA NORMALĂ σ, ÎN FUNCȚIE DE COMPORTAREA MATERIALULUI, DE SEMILUNGIMEA FISURII, l, DE FACTORUL DE INTENSITATE A TENSIUNII, K_I SAU DE DEPLASAREA LA VÎRFUL FISURII δ

Comportarea materialului	Felul solicitării	Expresia degradării totale în funcție de: semilungimea fisurii, l	factorul de intensitate a tensiunii, K_I,	deplasarea la vîrful fisurii, δ,
— Liniar-elastică	— statică sau variabilă, la $n \leqslant n_s$, sau $n \leqslant n_s^*$	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \frac{l}{l_{cr}}$ (15)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^2$ (15.1)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \frac{\delta}{\delta_c} = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^2 + \frac{\delta}{\delta_c}$ (15.2)
	— variabilă, la $n > n_s$ sau $n > n_s^*$	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 \cdot$ $\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \frac{}{l_{cr}}$ (20)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 \cdot$ $\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^2$ (20.1)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^2 \cdot$ $\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \frac{\delta}{\delta_c}$ (20.2)
— Neliniar-elastică	— statică sau variabilă la $n \leqslant n_s$ sau $n \leqslant n_s^*$	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \frac{l}{l_{cr}}$ (17)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^{\frac{1}{a}+1}$ (17.1)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^{\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{1}{a}+1\right)} =$ $= \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^{a+1} + \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^{\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{1}{a}+1\right)}$ (17.2)
	— variabilă, la $n > n_s$ sau $n > n_s^*$	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot$ $\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{l}{l_{cr}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+1\right)}$ (19)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot$ $\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^{\frac{1}{a}+1}$ (19.1)	$D_\sigma = \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot$ $\cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+1\right)}$ (19.2)
— De rigid perfect	— statică sau variabilă la $n \leqslant n_s$ sau $n \leqslant n_s^*$	$D_\sigma = \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} + \sqrt{\frac{l}{l_{cr}}}$ (18)	$D_\sigma = \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} + \frac{K_I}{K_{Ic}}$ (18.1)	—
	— variabilă, la $n > n_s$ sau $n > n_s^*$	$D_\sigma = \frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}} + \frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) +$ $+ \sqrt{\frac{l}{l_{cr}}}$ (21)	$D_\sigma = \frac{\sigma_a}{\sigma_{a,cr}} + \frac{\sigma_m}{\sigma_{m,cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) +$ $+ \frac{K_I}{K_{Ic}}$ (21.1)	—

relaţiile (19) şi (19.1) rezultă relaţiile (21) şi (21.1) din tabelul 3.

Relaţiile (19), (20) şi (21) împreună cu (16) reprezintă *criterii de rupere pentru materialele cu fisuri, solicitate la oboseală* ($n > n_s$) cu tensiuni normale, în cazul comportării neliniar-elastice, liniar-elastice şi respectiv de corp rigid a materialului.

1.3. Cazul solicitării cu tensiuni tangenţiale

La solicitarea cu tensiuni tangenţiale, structura relaţiilor rămîne aceeaşi cu cele corespunzătoare obţinute pentru tensiuni normale, cu deosebirea că D_σ se înlocuieşte cu D_τ, σ se înlocuieşte cu τ, exponentul a din relaţiile (17); (17.1) (19) şi (19.1) se înlocuieşte cu b care provine din expresia (44) din lucrarea [13], iar K_I şi K_{Ic} se înlocuiesc respectiv cu K_{II} şi K_{IIc} sau K_{III} şi K_{IIIc}, după caz.

De exemplu, în cazul mecanismului *III* (fig. 2) pentru un corp cu comportare *neliniar — elastică* redată din relaţia (44) din [13], se obţine:

— la solicitare statică sau variabilă, însă, la $n \leqslant n_s$ sau $n \leqslant n_s^*$:

$$D_\tau = \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{l}{l_{cr}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b}+1\right)} \qquad (22)$$

sau:

$$D_\tau = \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{K_{III}}{K_{III,c}}\right)^{\frac{1}{b}+1}; \qquad (22.1)$$

— la solicitare variabilă cu $n > n_s$ sau $n > n_s^*$:

$$D_\tau = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{l}{l_{cr}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b}+1\right)}, \qquad (23)$$

sau:

$$D_\tau = \left(\frac{\tau_a}{\tau_{a,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{\tau_m}{\tau_{m,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_j}{P}\right) + \left(\frac{K_{III}}{K_{IIIc}}\right)^{\frac{1}{b}+1}. \qquad (23.1)$$

Din relaţiile (22), (22.1), (23) şi (23.1) se obţin expresiile corespunzătoare ale degradării pentru:

— materiale cu comportare liniar-elastică, prin înlocuirea lui $1/b = 1$;

— materiale cu comportare de rigid perfect, prin înlocuirea lui $1/b = 0$.

2. *Criterii de deformare*

La materialele cu capacitate relativ mare de deformare plastică înaintea ruperii şi, în general, la elemente subţiri, se recurge — aşa cum s-a mai arătat — la conceptul de deplasare la vîrful fisurii, δ. Din relaţiile (11) se obţine că degradarea datorată deschiderii la vîrful fisurii pentru materiale cu *comportare liniar — elastică* are expresia:

$$d_\delta = \frac{\delta}{\delta_c} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 = \left(\frac{K}{K_c}\right)^2 \qquad (24)$$

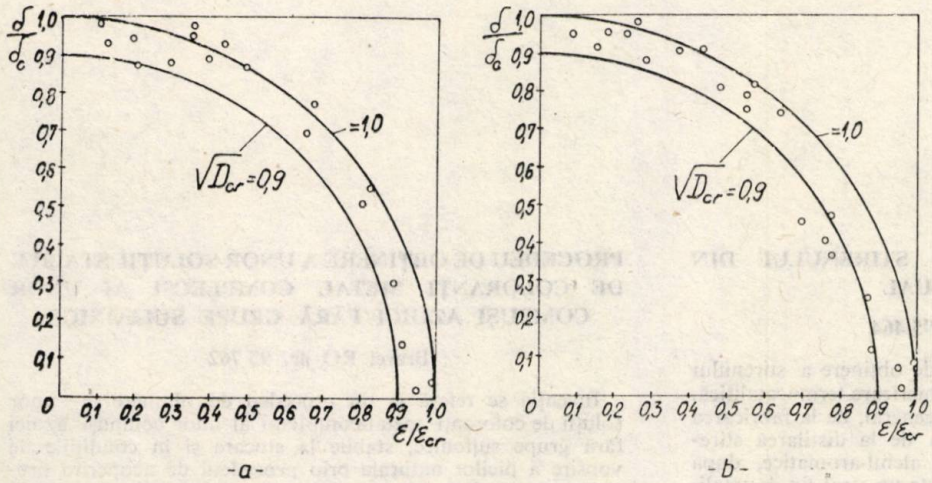


Fig. 7. Interdependenţa dintre deschiderea relativă la vîrful fisurii δ/δ_c şi deformaţia specifică (plastică) relativă, $\varepsilon/\varepsilon_{cr}$ trasată cu relaţia (15.3) pentru $\sqrt{D_{cr}} = 0{,}9$ şi 1,0 la solicitarea statică de întindere. Punctele experimentale [11], pentru epruvete cu ∅ 40 mm, din oţel St 45, pentru care $\delta_c = 0{,}15$ mm şi $\varepsilon_{cr} = 0{,}7$ (*a*) şi pentru epruvete cu secţiune dreptunghiulară (40 mm × 5 mm) din oţel 14X 17H2, pentru care $\delta_c = 0{,}09$ mm şi $\varepsilon_{cr} = 0{,}2$ (*b*).

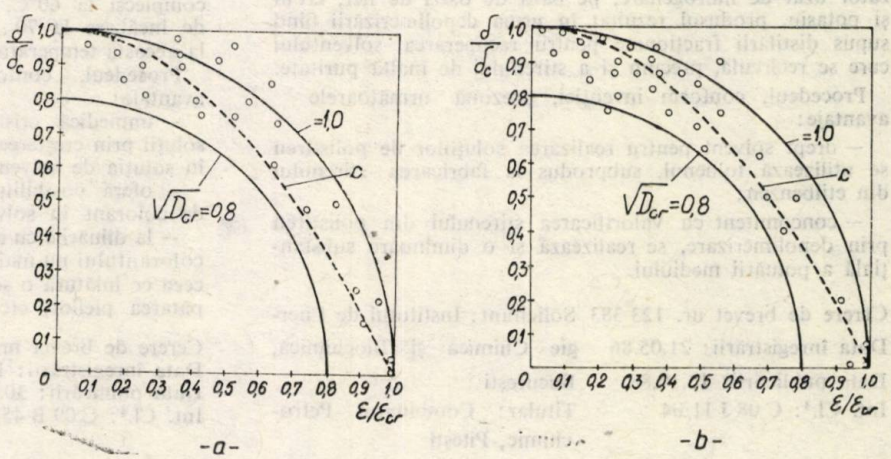


Fig. 8. Interdependenţa dintre δ/δ_c şi $\varepsilon/\varepsilon_{cr}$ trasată cu relaţia (15.3) pentru $\sqrt{D_{cr}} = 0{,}8$ şi 1,0. Punctele experimentale [11] corespund solicitării la oboseală (tracţiune pulsatorie) a unor epruvete din aceleaşi materiale ca la figura 7;
a — epruveta cu ∅ 20 mm din oţel St 45 (în cazul solicitării pulsatoare $\delta_c = 0{,}0147$ mm şi $\varepsilon_{cr} = 0{,}37$);
b — epruvetă cu secţiunea dreptunghiulară (20 mm × 5 mm) din oţel 14X 17H2 (în cazul solicitării pulsatoare $\delta_c = 0{,}02$ mm şi $\varepsilon_{cr} = 0{,}1$); curba *c* este trasată cu relaţia (15.2).

Pentru celelalte două tipuri de comportare relațiile pentru d_δ sînt înscrise în tabelul 2.

Din relația (24) și expresia degradării d_l din tabelul 2 rezultă că $d_\delta = d_l$. Ca urmare, degradarea totală D_σ poate fi exprimată funcție de δ/δ_c. Se obțin expresiile (15.2) și (17.2) în cazul solicitării cu caracter static și relațiile (19.2) și (20.2) în cazul solicitării variabile, la $n > n_s$ sau n_s^* (tabelul 3).

Relațiile sînt scrise atît în funcție de d_σ cît și în funcție de $d_\varepsilon = d_\sigma$ (tabelul 2), deoarece, în general, $\sigma \sim \varepsilon^a$.

În cazul comportării de corp rigid, teoretic $\varepsilon = 0$, astfel încît în acest caz atît d_δ, cît și d_ε nu au sens (în tabelul 3 nu există relațiile 18.2 și 21.2).

În cazul solicitării prin șoc, se recurge la relațiile (17.2) și (19.2) în care se face particularizarea $1/a = 0$.

În mod analog se pune problema calculului degradării D_τ produsă de tensiunile tangențiale.

În cazul în care comportarea materialului la vîrful fisurii este diferită de comportarea materialului corpului, relația (17.2) se scrie sub forma:

$$D_\sigma = \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a_1}+1\right)} + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^{a+1} \qquad (17.3)$$

în care $a_1 \neq a$.

De exemplu, pentru un material *liniar – elastic* ($a = 1$) care în zona vîrfului fisurii (deformație plastică) se caracterizează prin $a_1 \approx 0{,}33$ se obține:

$$D_\sigma = \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{cr}}\right)^2. \qquad (15.3)$$

Datele experimentale din figurile 7 și 8 [11] se înscriu între curbele trasate cu relația (15.3), și anume:

– în cazul *solicitării statice* (fig. 7), pentru $\sqrt{D_{cr}} = 0{,}9$ și, respectiv 1,0;

– în cazul *solicitării variabile (pulsatoare)* (fig. 8), pentru $\sqrt{D_{cr}} = 0{,}8$ și, respectiv, 1,0.

Aceasta atestă valabilitatea relațiilor deduse prin aplicarea principiului energiei critice.

Dispersia valorilor experimentale este, în cazul solicitării la oboseală, mai mare decît la solicitarea statică, ceea ce rezultă și din compararea figurilor 7 și 8.

Pentru proiectarea se poate accepta în acest caz:

$$\sqrt{D_{cr}} = \begin{cases} 0{,}9 - \text{pentru solicitare statică;} \\ 0{,}8 - \text{pentru solicitare pulsatoare.} \end{cases}$$

În cazul solicitării variabile se poate deci recurge, în primă aproximație, la relațiile care redau legătura între δ/δ_c și $\varepsilon/\varepsilon_{cr}$ (în care ε este deformația specifică maximă).

Dacă și *în zona vîrfului fisurii comportarea materialului este liniar – elastică* ($a_1 = a = 1$), atunci din relația (17.3) se obține relația (15.2) din tabelul 3.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A STIRENULUI DIN POLISTIREN REZIDUAL

Brevet RO nr. 95 464

Invenția se referă la un procedeu de obținere a stirenului de înaltă puritate rezidual prin depolimerizare termocatalitică. Reziduul provenit din obiecte de uz general, de la fabricarea polistirenului, din ape reziduale sau de la distilarea stirenului, se aduce sub formă de soluții alchil-aromatice, după care soluțiile rezultate sînt trecute peste un strat fix de catalizator uzat de hidrogenare, pe bază de oxizi de fier, crom și potasiu, produsul rezultat în urma depolimerizării fiind supus distilării fracționate pentru recuperarea solventului care se recirculă, precum și a stirenului de înaltă puritate.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

– drept solvent pentru realizarea soluțiilor de polistiren se utilizează toluenul, subprodus la fabricarea stirenului din etilbenzen;

– concomitent cu valorificarea stirenului din polistiren prin depolimerizare, se realizează și o diminuare substanțială a poluării mediului.

Cerere de brevet nr. 123 383
Data înregistrării: 21.05.86
Data publicării: 15.10.88
Int. Cl.[4]: C 08 J 11/04

Solicitant: Institutul de Energie Chimică și Biochimică, București
Titular: Combinatul Petrochimic, Pitești

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR SOLUȚII STABILE DE COLORANȚI METAL COMPLECSI AI UNOR COMPUȘI AZOICI FĂRĂ GRUPE SULFONICE

Brevet RO nr. 95 762

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor soluții de coloranți metal-complecși ai unor compuși azoici fără grupe sulfonice, stabile la stocare și în condițiile de vopsire a pieilor naturale prin procedeul de acoperire, procedeu constînd în adăugarea la soluțiile de coloranți metal-complecși la 60°C, a polivinilpirolidonei K = 30, urmată de încălzire la 70 ... 80°C, menținere timp de 2 ... 3 h la această temperatură și apoi răcire la temperatura camerei.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

– împiedică cristalizarea în timp a colorantului din soluții prin creșterea solubilității colorantului metal-complex în soluția de solvent;

– oferă posibilitatea obținerii unor soluții concentrate de colorant în solvent;

– la diluările cu apă și solvent făcute în procesul aplicării colorantului nu mai precipită instantaneu sau în 24... 72h, ceea ce înlătură o serie de neajunsuri ca vopsiri neuniforme, pătarea pieilor, etc.

Cerere de brevet nr. 124 079
Data înregistrării: 10.07.86
Data publicării: 30.10.88
Int. Cl.[4]: C 09 B 45/14

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Coloranți „Colorom", Codlea, județul Brașov

EUGEN SEGAL

Sensibilitatea și insensibilitatea la structură a reacțiilor catalitice

C.Z.: 541.124:541.6

Sînt prezentate date privind corelația între structura catalizatorului și activitatea catalitică obținute pe baza unor rezultate din cinetica reacțiilor catalitice eterogene.

Data regarding the correlation between the catalyst structure and the catalytic activity obtained starting from the results of the kinetics of the heterogeneous catalytic reactions are presented.

Приводятся данные по корреляции структуры катализатора и каталитической активности, полученные на основе некоторых результатов вытекающих из кинетики гетерогенных каталитических реакций.

Încercările de a constitui o teorie a catalizei sînt dominate de două concepții contradictorii. Avîndu-și originea în lucrările lui Sabatier, o concepție dominantă în teoria catalizei este concepția chimică. Potrivit acesteia, activitatea catalitică depinde de natura chimică a suprafeței active, de interacțiunea chimică intermediară cu substratul, fiind legată direct de numărul total al centrilor superficiali [1].

Un număr important de date experimentale, printre care amintim cele referitoare la otrăvirea catalizatorilor ca și cele referitoare la influența tratamentului anterior al catalizatorilor asupra activității catalitice, au generat o altă concepție, potrivit căreia, activitatea catalitică este concentrată într-un număr mic de centri superficiali denumiți centri activi [1]. O mare parte din teoria catalizei este consacrată evoluției reprezentărilor privind centrii activi de la vîrfurile active ale lui Taylor [2] la electronii și găurile superficiale ale lui Volkenstein [3].

Dintre momentele semnificative în consolidarea concepției chimice, se menționează apariția regulii lui Borescov, potrivit căreia activitatea specifică a catalizatorilor cu aceeași compoziție chimică raportată la unitatea de suprafață a componentei active este constantă. Unul dintre argumentele experimentale prezentat de Borescov constă în faptul că activitatea catalizatorului de platină în reacția de oxidare a bioxidului de sulf se menține cvasiconstantă [4] pentru o variație a suprafeței specifice, de la $3 \cdot 10^5$ cm^2/g (0,2% Pt pe SiO_2) la 6,9 cm^2/g (folie de platină) [4].

Prof. dr. ing. EUGEN SEGAL, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Într-o serie de lucrări ulterioare, Poltorac și colaboratorii arată că pentru fundamentarea concluziilor privind constanța activității superficiale este necesar ca dimensiunile cristalitelor metalice să varieze între 1 și 10 nm, interval în care dispersia variază între 1 și 0,1, iar proporția relativă de centri superficiali cu diferite valori ale numărului de coordinație se modifică în mod apreciabil. Poltorac și colaboratorii își denumesc metoda de determinare a proprietăților catalitice ale cristalelor avînd dimensiuni în intervalul înainte menționat (intervalul critic), pentru care majoritatea atomilor din stratul superficial se găsesc pe muchii sau pe fețe, metodă mitoedrică (mitos = muchie, edros = față) [5]. Metoda a fost aplicată pentru studiul diferitelor reacții pe catalizatori metalici, catalizatori la care numărul centrilor superficiali este mai ușor accesibil. În legătură cu critica pe care Borescov o face teoriei centrilor activi ironizînd pe „vînătorii de centri activi", Poltorac arată că datele privind cvasiconstanța activității catalitice specifice nu se constituie într-un argument de natură să determine renunțarea la teoria centrilor activi în cataliza eterogenă.

Referitor la catalizatorii metalici, în lucrările lui Boudart și ale școlii sale se reiau problemele contradictorii înainte menționate semnalînd existența următoarelor două tipuri de reacții:

— reacții insensibile la structură;

— reacții sensibile la structură,

prin structură superficială înțelegîndu-se aranjamentul atomic al componentei catalitic—active la suprafața catalizatorului (număr de coordinație al atomilor superficiali) ce poate fi modificat prin modificarea planelor cristalografice sau modificarea dimensiunilor particulelor. Întrucît, în cazul parti-

culelor metalice mici denumite clustere, noțiunea de plan cristalografic își pierde importanța, pentru caracterizarea structurii superficiale se va utiliza notația C_i introdusă de Van Hardeveld și Hartog [6] pentru un atom superficial cu numărul de coordinație *i*. Pe măsură ce dimensiunile componentelor metalice cresc, concentrația atomilor, C_i, variază întrucît valorile numărului de coordinație cresc [5], cu alte cuvinte, modificarea dimensiunilor corpusculelor metalice este însoțită de variații de structură superficială.

Reacțiile sensibile la structură se caracterizează prin modificarea vitezei specifice de reacție (exprimată de exemplu prin frecvența de ciclu), dimensiunile particulelor din componenta activă (de exemplu dimensiunile particulelor metalice depuse pe suport) fiind în domeniul critic. Pentru a demonstra în mod cert sensibilitatea la structură este necesar să se elimine alte cauze de modificare a vitezei de reacție cu dimensiunile corpusculelor (sau cu dispersia), cum ar fi, de exemplu, efecte de suport sau efecte electronice, structura electronică a unui cluster de dimensiuni mici putînd să difere de cea a unui agregat de dimensiuni mai mari [7].

Informații privind sensibilitatea la structură se pot obține nu numai din variația frecvenței de ciclu cu dispersia, ci și în urma altor experiențe ca introducerea de aditivi prin alierea componentei active cu un metal inactiv sau adăugarea de otrăvuri și modificarea metalului activ catalitic.

În ambele tipuri de experimente, viteza specifică a reacțiilor sensibile la structură trebuie să înregistreze modificări importante. Modificările de viteză specifică în urma introducerii de aditivi pot fi atribuite unor efecte de ligand. Dependența vitezei specifice de reacție de natura metalului utilizat drept catalizator caracterizează specificitatea catalizatorului [8, 9].

În ceea ce privește reacțiile insensibile la structură, acestea nu prezintă efecte de modificare a vitezei specifice de reacție cu structura componentei active, așa cum se manifestă aceasta în modificarea dispersiei, a planelor cristalografice sau în urma introducerii de aditivi.

De asemenea, variațiile de viteză în urma modificării metalului catalitic sînt mult mai reduse decît în cazul reacțiilor sensibile la structură [6].

Reacții insensibile la structură

În prezentarea cîtorva reacții din categoriile amintite se începe cu reacțiile insensibile la structură.

Un prim exemplu de reacție insensibilă la structură este hidrogenarea ciclopropanului la propan, pe platină, atît sub formă de clustere suportate [10, 11], cît și de monocristal [12]. Un alt exemplu de reacție insensibilă la structură, prezentat mai detaliat, este hidrogenarea ciclohexenei pe platină care a fost studiată din punct de vedere cinetic, atît în fază lichidă [13], cît și în fază de vapori [14]. În fază lichidă, viteza de hidrogenare este redată de ecuația:

$$v = k C_{H_2} C^0_{C_6H_{10}}, \qquad (1)$$

iar frecvența de ciclu se dovedește independentă de dispersia componentei active suportate pe silice, γ-Al_2O_3 sau η,Al_2O_3, în domeniul critic. În ceea ce privește cinetica hidrogenării ciclohexenei în fază de vapori, se regăsește ordinul de reacție egal cu zero în raport cu ciclohexena, dar ordinul de reacție în raport cu hidrogenul variază de la 0,8 pentru presiuni și temperaturi joase, la 0,5 pentru temperaturi și presiuni mai mari.

Reacția se dovedește, în acest caz, a fi insensibilă la structură, după cum rezultă din datele prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

FRECVENȚE DE CICLU LA 295 K ȘI CONDIȚII STANDARD PENTRU HIDROGENAREA CICLOHEXENEI ÎN FAZĂ DE VAPORI PE Pt/SiO_2

Pt, % gr.	Dispersia, %	ν_c, s^{-1}
0,53	56	2,67
0,38	100	2,64
1,50	100	2,73
2,30	62	2,75
3,70	14	2,53
1,10	100	2,72

Pentru explicarea insensibilității la structură este necesară considerarea mecanismului de reacție.

Datele cinetice sînt compatibile cu următoarea secvență de etape elementare în acord cu mecanismul Horiuti-Polanyi [6, 14 15]:

$$H_2 + 2^* \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2H^*$$

$$R + 2^* \rightleftharpoons {}^*R^* \qquad (2)$$

$$^*R^* + H^* \rightleftharpoons RH^* + 2^*$$

$$RH^* + H^* \xrightarrow{k_4} RH_2 + 2^*$$

în care, R reprezintă cicloalchena în fază de vapori, *—un centru superficial vacant, *R* — cicloalchena adsorbită, RH* — intermediarul semihidrogenat, iar RH_2—produsul de reacție hidrogenat care, în cazul acesta, este ciclohexanul. Semnul O care intersectează săgețile indică un stadiu (două etape elementare reversibile) la echilibru.

Pentru explicarea rezultatelor cinetice și a insensibilității la structură, se presupune că RH* este cel mai abundent intermediar al reacției (MARI) și că există doar puțini centri superficiali vacanți între intermediarii adsorbiți. La presiuni și temperaturi joase, prima etapă din secvența (2) este practic ireversibilă, fiind limitativă din punct de vedere cinetic adică:

$$v = v_1 = k C_{H_2} \qquad (3)$$

La temperaturi și presiuni mari, prima etapă din secvența (2) se echilibrează și dacă RH* este încă

MARI atunci viteza de reacție este egală cu viteza ultimei etape a aceleiași secvențe:

$$v = v_4 = k_4 C_H^* C_{RH}^* = k' C_{H_2}^{1/2} \quad (4)$$

unde

$$k' = k_4 K_{C_L}^{1/2}$$

și

$$K^{1/2} = K_{iC_A}^{1/2}$$

C_L fiind concentrația totală a centrilor superficiali.

Mecanismul propus explică datele cinetice și, în același timp, arată că reacția se desfășoară pe o suprafață practic saturată cu hidrocarbură în forma alchil-metal, care șterge particularitățile structurale ale componentei active metalice. Aceasta este explicația insensibilității la structură a hidrogenării ciclohexenei pe catalizatori de platină. Rezultatele obținute privind cinetica hidrogenării ciclohexenei în fază lichidă și în fază de vapori au fost publicate în anul 1978 [13, 14].

În 1980, Davis și Somorjai au publicat rezultatele obținute, privind cinetica hidrogenării ciclohexenei în fază de vapori pe un monocristal de platină cu suprafața de 1 cm², care a expus o față în trepte (223) constînd din terase (111) de lățime egală cu cinci atomi, separate de margini avînd grosimea egală cu un atom [16]. Structura superficială și compoziția au fost determinate utilizînd metoda difracției electronilor lenți, precum și metoda spectroscopiei electronice Auger. Măsurătorile au fost efectuate în condiții similare celor în care a fost studiată cinetica hidrogenării ciclohexenei pe platină suportată. Rezultatele prezentate cu ajutorul dreptei Arrhenius din figura 1 arată o concordanță bună între cele două tipuri de măsurători, confirmînd insensibilitatea la structură a reacției.

Insensibilitatea la structură a hidrogenării ciclohexenei în fază de vapori a fost confirmată de cercetările ulterioare privind efectul sulfului asupra

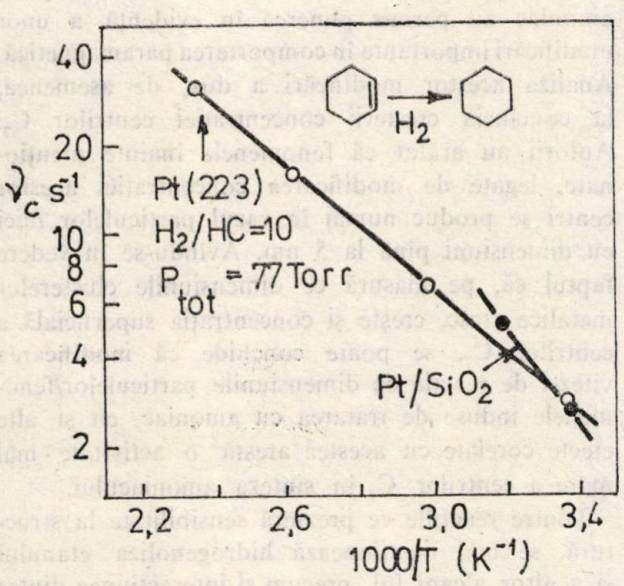


Fig. 1

însușirilor catalitice ale platinei suportate [17], precum și utilizînd drept catalizator negru de platină [18]. Dintre alte reacții insensibile la structură se menționează, în general, reacțiile de hidrogenare [19, 20], și reacția de oxidare a monoxidului de carbon pe paladiu [21, 22]. Cinetica reacțiilor catalitice eterogene a devenit în ultimul timp beneficiara studiilor de chimie fizică a suprafețelor, o parte importantă din aceste reacții fiind studiată, atît pe clustere metalice suportate, cît și pe monocristale. Dintre reacțiile insensibile la structură se mai menționează dehidrogenarea în fază de vapori a izobutanolului pe cupru suportat pe alumină [23].

Următorul exemplu, prezentat mai detaliat fiind, considerat revelator din punctul de vedere al sensibilității la structură, este formarea apei din elemente, mijlocită de catalizatorii de platină suportați pe silice [24]. Principalele rezultate experimentale semnificative din punct de vedere al sensibilității la structură sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

DATE PRIVIND CATALIZATORII ȘI REZULTATELE REFERITOARE LA CINETICA FORMĂRII APEI LA 273 K PE Pt/SiO_2 [6, 24]

Pt, % gr.	d dimensiunea particulelor, nm	D dispersia*	Constanta cinetică·10⁸, cm·s⁻¹	
			k_1 în exces de H_2	k_2 în exces de O_2
3,7	6,4	0,14	3,1	2,5
2,3	1,4	0,62	10,7	2,8
0,53	1,4	0,62	10,5	3,0
0,38	0,9	1,00	20,0	2,0

* Relația între dimensiunea liniară a particulelor metalice d și dispersia D este $d\,(nm) = \frac{0,9}{D}$

Examinarea acestor rezultate arată că s-au utilizat catalizatori cu particule metalice avînd dimensiuni situate în domeniul critic.

Aplicarea criteriului Körös-Novak [25] a arătat că nu există limitări difuzionale sau de transfer termic în condițiile de lucru. Din coloana a 4-a a tabelului se observă că în exces de hidrogen (C_{H_2}: $C_{O_2} = 10:1$), constanta cinetică, k_1, ce figurează în ecuația de viteză:

$$v_{H_2} = k_1 S_{Pt} C_{O_2} \quad (5)$$

(viteza de reacție v_{H_2} este exprimată în mol·s⁻¹, constanta cinetică k_1, în cm·s⁻¹, S_{Pt}, suprafața de metal expusă, în cm², iar C_{O_2}, în mol·cm⁻³), crește cu creșterea dispersiei, reacția manifestînd, în mod evident, sensibilitate la structură. În exces de oxigen, viteza de reacție este dată de relația:

$$v_{O_2} = k_2 S_{Pt} C_{H_2} \quad (6)$$

reacția fiind de ordinul unu în raport cu hidrogenul și de ordinul zero în raport cu oxigenul. După cum se arată în coloana 5-a a tabelului 2, în asemenea condiții, reacția este insensibilă la structură, valorile constantei cinetice k_2 menținîndu-se în limita erorilor experimentale, constante, pentru o

variație a dimensiunilor particulelor din componenta activă de aproximativ șapte ori.

Așadar, aceeași reacție prezintă sensibilitate sau insensibilitate la structură în funcție de condițiile în care este condusă. Insensibilitatea la structură a reacției în exces de oxigen se datorește probabil faptului că chemosorbția corosivă a oxigenului poate să șteargă anizotropiile superficiale preexistente pe suprafața platinei.

Reacții sensibile la structură

Considerînd că exemplul prezentat al formării apei pe platină face trecerea către reacțiile sensibile la structură se prezintă, în continuare, un exemplu tipic pentru reacțiile din această categorie și anume sinteza amoniacului. În tabelul 3 se prezintă rezultatele unui studiu cinetic efectuat pe catalizatori de fier pe suport de oxid de magneziu [6, 26].

Tabelul 3

VALORI ALE VITEZEI DE REACȚIE EXPRIMATE PRIN FRECVENȚA DE CICLU, ν_e, PENTRU SINTEZA AMONIACULUI LA 678 K, AMESTEC STOICHIOMETRIC DE GAZE ȘI $\eta = 0{,}15$ $\left[\left(\eta = \frac{p_{NH_3}}{p^e_{NH_3}}\right)\right.$, ($p^e_{NH_3}$ – PRESIUNEA DE ECHILIBRU)$\left.\right]$ LA PRESIUNEA TOTALĂ 1 ATM

Catalizatorul	Dimensiunea particulelor, nm	$\nu_e \cdot 10^3$ s^{-1}
1% Fe/MgO	1,5	1,0
5% Fe/MgO	4,0	9,0
40% Fe/MgO	30,0	35,0

Dimensiunile particulelor de fier au fost determinate prin: microscopie electronică, difracție de raze X, spectroscopie Mössbauer și măsurători de susceptibilitate magnetică. Se observă din tabelul 3 o creștere a frecvenței de ciclu cu creșterea dimensiunilor particulelor de fier. Acest rezultat ar putea fi interpretat drept o modificare a vitezei de reacție datorită interacțiunii metal—suport, cu atît mai puternică, cu cît clusterele metalice sînt mai mici, interacțiune ce poate modifica structura electronică a metalului. Avînd în vedere că parametrii spectrali Mössbauer ai fierului metalic sînt identici pentru toate probele suportate ca și pentru fierul masiv, urmează că variația vitezei de reacție cu dimensiunile particulelor de fier oglindește în mod cert sensibilitatea la structură a reacției [6].

Pentru explicarea acestor rezultate se ia în considerare un mecanism simplificat al reacției redat prin secvența în două trepte [27, 28]:

$$N_2 + 2^* \xrightarrow{\wedge} 2N^* \qquad (7)$$

$$2N^* + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 2^*$$

cu prima etapă determinată de viteză (simbolul $\wedge$) azotul chemosorbit N* fiind MARI. A doua etapă reunește de fapt mai multe etape care se găsesc la echilibru.

Explicarea sensibilității structurale a sintezei amoniacului necesită, de asemenea, considerarea a cîteva rezultate experimentale legate de comportarea catalizatorului de fier metalic sau a altor metale înrudite cu fierul din punctul de vedere al structurii. Astfel, Brill și Kurzidim au arătat că planele (111) ale fierului cu rețea cubică centrată intern sînt mai active în sinteza amoniacului decît alte plane cristaline [29]. Aceste rezultate au fost confirmate de Spencer și colaboratorii [30]. McAllister și Hansen au arătat că descompunerea amoniacului decurge pe fața (111) a wolframului de peste zece ori mai repede decît pe fețele (100) și (110) [31]. Avînd în vedere că atît fierul, cît și wolframul au rețele cubice centrate intern cu centri C_4, C_6 și C_7 pe fețele de indici mici, dar cu centri C_7 numai pe planele (111), s-ar putea atribui centrilor C_7 o activitate mai mare în sinteza și descompunerea amoniacului față de alți centri. Pe de altă parte Brill și colaboratorii au arătat că azotul se adsoarbe preferențial pe planele (111) ale unui vîrf de fier în microscopul de emisie în cîmp, chemosorbția azotului avînd drept rezultat extensiunea acestor plane [7, 32]. Cele arătate au condus pe Boudart și colaboratorii [33] la ideea tratării particulelor de fier suportat, de dimensiuni reduse, cu amoniac, la o temperatură corespunzătoare descompunerii amoniacului pentru a realiza în acest mod o reconstrucție a suprafeței induse de azot cu eventuala creștere a concentrației centrilor C_7. Introducînd peste catalizatorul astfel pretratat un amestec stoichiometric de azot și hidrogen, s-a observat o activitate catalitică crescută în sinteza amoniacului. În paralel cu creșterea activității catalitice, se înregistrează o scădere a capacității de chemosorbție a monoxidului de carbon, fenomen care după Brunauer și Emmett se datorește centrilor subsuperficiali mai puțin accesibili. Centrii C_7 sînt de acest tip.

Spectrele Mössbauer ale catalizatorilor tratați cu amoniac au permis punerea în evidență a unor modificări importante în comportarea paramagnetică. Analiza acestor modificări a dus, de asemenea, la concluzia creșterii concentrației centrilor C_7. Autorii au arătat că fenomenele înainte menționate, legate de modificarea concentrației acestor centri se produc numai în cazul particulelor mici cu dimensiuni pînă la 5 nm. Avîndu-se în vedere faptul că, pe măsură ce dimensiunile clusterelor metalice cresc, crește și concentrația superficială a centrilor C_7, se poate conchide că modificarea vitezei de reacție cu dimensiunile particulelor/fenomenele induse de tratarea cu amoniac, cît și alte efecte corelate cu acestea atestă o activitate mai mare a centrilor C_7 în sinteza amoniacului.

Dintre reacțiile ce prezintă sensibilitate la structură, se mai menționează hidrogenoliza etanului și a altor alcani [6], precum și interacțiunea dintre

monoxidul de carbon şi hidrogen, care duce la metan (metanare) sau hidrocarburi superioare lichide (sinteză Fischer-Tropsh) [9]. Atît pentru metanare, cît şi pentru sinteza Fischer-Tropsh, există argumente mecanistice care sugerează posibilitatea sensibilităţii la structură.

Într-adevăr, pentru reacţia de metanare s-au propus două tipuri de mecanisme, din care unul presupune hidrogenarea monoxidului de carbon adsorbit molecular urmată de deshidratare [35, 37], iar celălalt, disocierea monoxidului de carbon pe suprafaţă, eventual asistată de hidrogenul adsorbit, urmată de hidrogenarea fragmentelor rezultate [38—41]. Din acest ultim mecanism pot fi reţinute următoarele două stadii:

$$CO + 2* \rightleftarrows C* + O* \quad (8)$$

$$CH_x^* + yH* \rightleftarrows CH_{x+y}^* + y* \quad (9)$$

Dacă etapa (8) în sens direct, este limitativă, se poate anticipa că reacţia poate fi sensibilă la structură dată fiind similitudinea dintre aceasta şi prima etapă a sintezei amoniacului din secvenţa (7), similitudine accentuată de faptul că moleculele de azot şi monoxid de carbon sînt izoelectronice [43], disocierea ambelor molecule putînd avea loc pe acelaşi tip de centri. În legătură cu sensibilitatea la structură a stadiului (9), se cunoaşte că etapa inversă este sensibilă la structură [44], deci este probabil ca şi etapa directă să fie sensibilă la structură.

În cazul sintezei Fischer-Tropsch, un mecanism probabil, fundamentat prin cercetări relativ recente [39—41] se bazează pe formarea intermediarului CH_x ce rezultă din disocierea monoxidului de carbon care interacţionează cu lanţurile hidrocarbonate în creştere, C_nH_m:

$$C_nH_m^* + CH_x^* \rightleftarrows C_{n+1}H_{m+x}^* + * \quad (10)$$

Avînd în vedere că etapa inversă a stadiului (10) este întrucîtva similară cu o reacţie de hidrogenoliză se poate conchide că, atît aceasta, cît şi etapa directă de creştere a lanţului trebuie să fie sensibile la structură. Ţinînd seama de faptul că şi disocierea monoxidului de carbon trebuie să prezinte sensibilitate la structură, se prelimină că sinteza Fischer-Tropsch în totalitate trebuie să fie sensibilă la structură.

Un material relativ bogat privind sinteza Fischer-Tropsh pe metale din grupa a VIII-a a sistemului periodic cuprinzînd efecte de modificare a structurii superficiale prin modificarea dispersiei, de aliere şi de specificitate, a arătat că într-adevăr reacţia este sensibilă la structură [9]. Sensibilitatea la structură se manifestă, însă, în mai mică măsură decît la sinteza amoniacului. În cazul metanării, atît natura suprafeţei catalizatorului, cît şi mecanismul de reacţie se modifică de la unele metale la altele, în cadrul grupei a VIII-a. În asemenea condiţii nu se poate conchide cu certitudine asupra sensibilităţii la structură a acestei reacţii [9].

Concluzii

Din cele arătate privind reacţiile insensibile la structură s-a observat că, în general, acestea se desfăşoară pe suprafeţe cu grad mare de acoperire. Presupunînd că reciproca este valabilă pentru reacţiile sensibile la structură, rezultă că aceeaşi reacţie poate să fie sensibilă la structură la presiuni mici şi temperaturi mari şi insensibile la structură la presiuni mari şi temperaturi mici. Datele privind echilibrarea reacţiei dintre hidrogen şi deuteriu obţinute cu respectarea atît a primului grup de condiţii [45], cît şi a celui de-al doilea [46] confirmă această prevedere. De asemenea, cele arătate sugerează că o reacţie ce necesită, ca centru activ catalitic, un ansamblu superficial sau multiplet trebuie să fie sensibilă la structură deoarece aceasta nu poate decurge într-un strat cvasisaturat în care probabilitatea de a găsi un astfel de ansamblu este mică [47]. O demonstraţie mai riguroasă a necesităţii centrilor multipli pentru interpretarea variaţiilor mari ale activităţii catalitice caracteristice reacţiilor sensibile la structură se datoreşte lui B o u d a r t [6, 9].

Se menţionează, de asemenea, că deoarece o reacţie insensibilă la structură se desfăşoară cu aceeaşi frecvenţă de ciclu pe toate structurile superficiale accesibile, neuniformitatea suprafeţei nu se manifestă din punct de vedere cinetic şi reacţia catalitică poate fi descrisă cu ajutorul ecuaţiilor de viteză clasice. Întrucît reacţiile sensibile la structură reflectă neuniformitatea suprafeţei, se recomandă descrierea lor cinetică prin ecuaţii de viteză în care concentraţiile reactanţilor se ridică la diferite puteri (legi de putere) [47].

Analiza sumară prezentată a claselor de reacţii sensibile şi insensibile la structură conduce la concluzia că teoria catalizei trebuie să beneficieze în continuare, atît de aportul concepţiei chimice, cît şi de cel al concepţiei centrilor activi. Dar, importanţa analizei sensibilităţii la structură nu se reduce numai la atît. Într-adevăr, sensibilitatea la structură constituie o indicaţie pentru un catalizator optim şi sugerează chiar natura centrului optim care participă la etapa determinantă de viteză [9]. Pe de altă parte, insensibilitatea la structură conduce la concluzia că atît în cristalele mici, cît şi în cele mari, atomii superficiali îşi menţin principalele caracteristici în interacţiunea cu moleculele adsorbite, adică în cristale, atomii superficiali pot fi consideraţi cvasiizolaţi de ceilalţi în această interacţiune [27]. Aceste concluzii pot servi drept puncte de plecare pentru noi dezvoltări teoretice cuantomecanice în legătură cu interacţiunile locale în cataliza eterogenă.

Bibliografie

1. MURGULESCU, I. G., ONCESCU, T. şi SEGAL, E., „Introducere în chimia fizică", II, 2, Cinetică chimică şi catalizǎ, Ed. Academiei, Bucureşti, 1981, p. 822.
2. TAYLOR, H. S., Proc. Roy. Soc. A., **108**, 1925, p. 105; J. Phys. Chem. **30**, 1926, p. 145.
3. VOLKENSTEIN, F. F. „Fiziko-khimia poverhnosti poluprovodnikov", Izdatelstvo Nauka, Moscova, 1973.
4. BORESCOV, G. K., Zh. Fiz. Khim., **31**, 1957, p. 937; Kinetica i kataliz, **3**, 1962, p. 133; CESALOVA, V. S. şi BORESCOV, G. K., Zh. Fiz. Khim., **30**, 1956, p. 2 560.
5. POLTORAC, O. M., „Lekţii po teorii gheteroghennogo kataliza" Izd., Moscovskogo Universiteta, Moscova, 1968, p. 84; POLTORAC, O. M. Zh. Fiz. Khim. **29**, 1955, p. 1650; 33, 1959, p. 2 524; POLTORAC, O. M. şi BORONIN, V. S., Zh. Fiz. Khim. **40**, 1966, p. 2 990.
6. BOUDART, M., DJEGA, G. şi MARIADASSOU G., „Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton University Press, Princeton, New York, 1984.
7. BOUDART, M., şi VAC, J., Sci-Technol, **12**, 1975, p. 329.
8. BOUDART, M., Proc. Int. Congr. Catal. 6th **1**, nr. 1, 1977.
9. BOUDART, M. şi Mc.DONALD, A. M., J. Phys. Chem., **88**, 1984, p. 2185.
10. BOUDART, M., ALDAG, A., BENSON, J. E., DOUGHARTY, N. A. şi HARKINS, C. G., J. Catalysis, **6**, 1966, p. 92.
11. WANG, S. S., OTERO-SCHIPPER, P. H., WACHTER, W. A., INOUE, Y., KOBAYASHI, M., BUTT, J. B., BURWELL, R. L. şi COHEN, J. B., J. Catalysis, **64**, 1980, p. 84.
12. KAHN, D. R., PETERSEN, E. E. şi SOMORJAI, G. A., Catalysis, J., **34**, 1974, p. 294.
13. MADON, R. J., O'CONNELL, J. P. şi BOUDART, M., AICHE J. **24**, 1978, p. 104.
14. SEGAL, E., MADON, R. J. şi BOUDART, M., J. Catalysis, **52**, 1978, p. 45.
15. HORINTI, J. şi POLANYI, M., Trans. Faraday, Soc. **30**, 1934, p. 1 164.
16. DAVIS, S. M. şi SOMORJAI, G. A., J. Catalysis, **65**, 1980, p. 78.
17. LECLEREQ, G. şi BOUDART, M., J. Catalysis, **71**, 1981, p. 127.
18. O'REAR, D. J., LÖFFLER, D. G. şi BOUDART, M., J. Catalysis, **94**, 1985, p. 225.
19. DALMAI, G. şi MASSARDIER, J., Proc. 6th Intl-Cong. Catalysis, (Ed. G. C. Bond, P.B. Wells şi E. C. Tompkins), The Chemical Soc., Londra, p. 90.
20. SEGAL, E. şi POPESCU, P., Buletinul Institutului Politehnic—Bucureşti, seria Chimie-Metalurgie, **43**, 1981, p. 29.
21. ENGEL, T. şi ERTL, G., Adv. Catalysis, **28**, 1979, p. 1.
22. LADAS, S., POPPA, H. şi BOUDART, M., Surface Sci., **102**, 1981, p. 151.
23. ECHEVIN, B. şi TEICHNER, S.J., Bull. Soc. Chim. France, 1975, p. 1945.
24. HANSON, F. V. şi BOUDART, M., J. Catalysis, **53**, 1978, p. 56.
25. KOROS, K. M. şi NOVAK, Y. E., J. Chem. Eng. Sci., **22**, 1964, p. 470.
26. BOUDART, M., DELBOUILLE, A., DUMESIC, J. A. KHAMMAOUNA, S. şi TOPSOE, H., J. Catalysis, **37**, 1975, p. 486.
27. BOUDART, M., AIChE. J., **18**, 1972, p. 465.
28. MORIKAWA, K. şi OZAKI, A., J. Catalysis, 23, 1971, p. 97.
29. BRILL, R. şi KURZIDIM, J., Colloques Int. CNRS, **187**, 1969, p. 99.
30. SPENCER, N. D., SCHOONMAKER, R. C. şi SOMORJAI, G. A., J. Catalysis, **74**, 1982, p. 129.
31. McALLISTER, J. şi HANSEN, R. S., J. Chem. Phys. **59**, 1973, p. 414.
32. BRILL, R., RICHTER, E. L. şi RUCH, E., Angew. Chem. Intern, Ed. **6**, 1967, p. 882.
33. BOUDART, M., TOPSOE, H. şi DUMESIC, J. A., „The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis" (ed. E. Drauglia şi R. I. Jaffee) Plenum Press, New-York, p. 357.
34. BRUNAUER, S. şi EMMETT, P. H., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 1732.
35. VANNICE, M. A., Catal. Rev. Sci. Eng., **14**, 1976, p. 153.
36. KOZUB, G. M., RUSOV, M. T. şi VLASENKO, V. M., Kinetica i kataliz, **6**, 1965, p. 244.
37. PICHLER, H. şi SCHULA, H., Chem. Ing. Tech., **42**, 1970, p. 1162.
38. SOMORJAI, G. A., Catal. Rev. Sci. Eng., **23**, 1981, p. 189.
39. BELL, A. T., Catal. Rev. Sci. Eng., **23**, 1981, p. 203.
40. BILOEN, P. şi SACHTLER, W. M. H., Air Catalysis, **30**, 1981, p. 155
41. PONEC, V., Catal. Rev. Sci. Eng., **18**, 1978, p. 151.
42. BOUDART, M., Catal. Rev. Sci. Eng., **23**, 1981, p. 1.
43. MADON, R. J. şi SHAW, H. ibidem, **15**, 1977, p. 69.
44. FRENNET, A., LIENARD, G., DEGOLS, L. şi CRUCG, A., Bull. Soc. Chim. Belge, **88**, 1979, p. 621.
45. CHRISTMAN, K. şi ERTL, G. Surf. Sci., **60**, 1976, p. 365.
46. POLTORAC, O. M. şi BORONIN, V. Zh. Fiz. Khim., **39**, 1965, p. 2471.
47. BOUDART, M., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **25**, 1986, p. 656.

Intrat în redacţie: 5.VI.1989

brevete

PROCEDEU DE PREPARAREA A ESTERULUI ETILIC AL ACIDULUI BROMPIRUVIC

Brevet RO nr. 96382

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a esterului etilic al acidului brompiruvic cu randament de 83 . . .87% prin bromurarea şi oxidarea concomitentă a esterului etilic al acidului lactic cu 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidantoină, în mediu de tetraclorură de carbon, timp de 1 h, la reflux.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

— se obţine o substanţă brută, agentul de bromurare oxidare 1,3-dibrom-5,5-dimetilhidatoină fiind a substanţă mult mai economică decît brom succinimida.

Cerere de brevet nr. 126 711
Data înregistrării: 23.01.87
Data publicării: 12.12.88
Int. Cl.[4]: C 07 C 59/19

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico Farmaceutice Cluj Napoca
Titular: Intreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI SULFANILIC

Brevet RO nr. 97140

Procedeul de obţinere a acidului sulfanilic din produsele secundare rezultate la clorosulfonarea acetanilidei, constă în aceea că acidul sulfanilic se separă din produsele organice prin amestecare cu apa, sub agitare, se filtrează şi se purifică de impurităţile remanente ca umiditate pînă la absenţa ionului clor în apa de spălare, uscîndu-se la 30—60°C.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— se valorifică un produs secundar rezultat la clorosulfonarea acetanilidei;

— se obţine un produs de calitate superioară faţă de produsul obţinut în prezent prin sinteza clasică.

Cerere de brevet nr. 127 447
Data înregistrării: 16.03.87
Data publicării: 2.06.89
Int. Cl.[4]: C 07 C 143/58

Solicitant: Institutul de Cercetare Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti
Titular: Intreprinderea de Medicamente, Bucureşti

ANCA NICOLAE
OVIDIU MAIOR

Sinteze de baze Schiff de la 5-formilvanilină

C.Z.: 547.576.07

Se descrie sinteza unor baze Schiff obţinute din 5-formilvanilină şi amine aromatice. La formarea bazelor Schiff se observă că, dintre cele două grupări carbonil din molecula 5-formilvanilinei, grupa formil din poziţia orto faţă de grupa hidroxil este mai reactivă. Bazele Schiff sintetizate au fost caracterizate prin spectre IR, RMN şi UV, iar puritatea verificată prin CSS şi analiză elementară.

The paper describes the synthesis of the Schiff bases obtained from 5-formylvanillin and aromatic amines. Of the two carbonyl groups in the 5-formylvanillin molecule, the formyl group in the ortho position is more reactive than the hydroxyl group. The synthesized Schiff bases have been characterized by IR, RMN and UV spectra and the purity has been studied by TLC and elementary analysis.

В работе описан синтез некоторых шиффовых оснований, полученных из 5-формилванилина и ароматических аминов. В образовании шиффововых оснований констатируется, что из 2 групп карбонил молекулы 5-формилванилина, более реактивной является группа формил в орто позиции по сравнению с группой гидроксил.

Шиффовы основания, полученные синтезом были охарактеризованы при помощи ИК, ЯМР и УФ спектров а чистота была проверена элементарным анализом и тонкослойной хроматографией.

Este cunoscută activitatea biologică a unor baze Schiff (azometine) [1—6], rolul important pe care îl au unele dintre acestea în reacţiile de transaminare enzimatică sau neenzimatică ale combinaţiilor carbonilice cu aminoacizi [7, 8], unele aplicaţii în parfumerie [9, 10] etc. În această lucrare sînt prezentaţi noi produşi — baze Schiff — pornind de la 5—formilvanilină.

5-Formilvanilina se poate obţine cu randamente între 30—78% printr-una dintre metodele indicate în schema 1 [11—20].

Ortovanilina şi vanilina prin metodele *1*, respectiv, *6* formează ca intermediari produşii clorometilaţi corespunzători care se transformă în 5-formilvanilină printr-o reacţie Sommelet cu hexametilentetramină în mediu de acid acetic. Reacţia de clorometilare se realizează în prezenţă de acid clorhidric, fie cu paraformaldehidă şi clorură de zinc (catalizator), fie cu diclormetileter şi oxiclorură de fosfor [11].

Dezavantajul metodelor *1* şi *6* constă în faptul că produşii de clorometilare se obţin cu un randament de 29—35%.

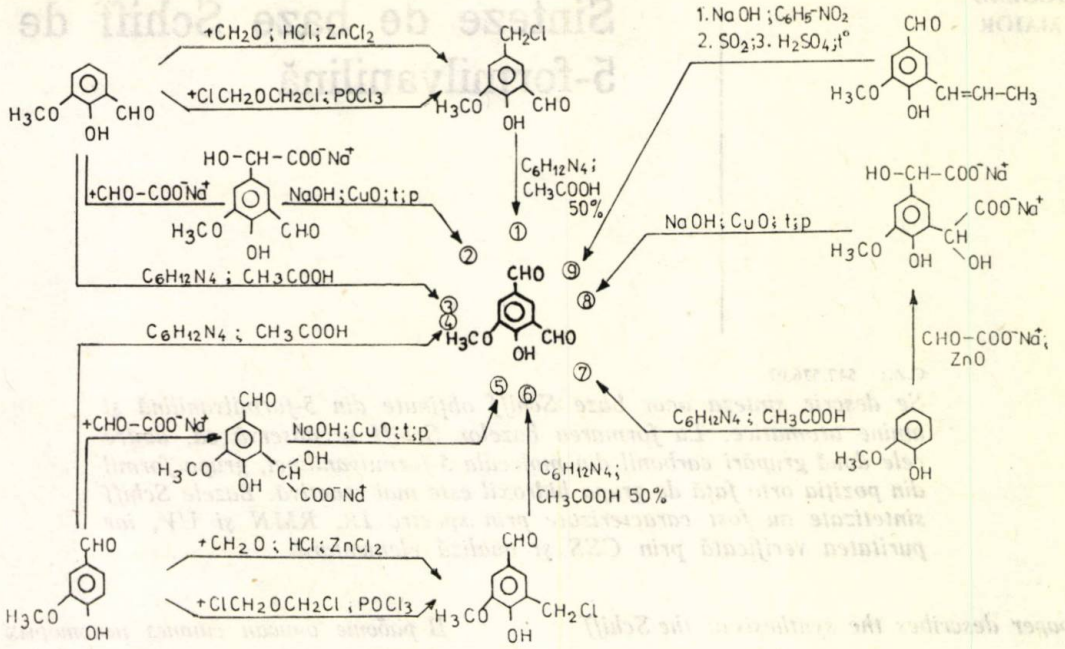
Dr. chim. ANCA NICOLAE, şi dr. chim. OVIDIU MAIOR Institutul Politehnic Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

La tratarea vanilinei şi *o*-vanilinei cu acid glioxilic în mediu alcalin şi, în continuare, oxidarea intermediarilor formaţi, cu aer şi în prezenţă de oxid de cupru, se constată formarea 5-formilvanilinei cu un randament de 78% (metodele *2* şi *5*) [12]. La aplicarea unei variante a acestei reacţii, dar folosind ca materie primă guaiacolul, rezultă 5-formilvanilina cu un randament de 63% (metoda 8) [12].

5-Formilvanilina se obţine (cu un randament de 62%) şi prin încălzirea, la 165°C, a unui amestec de 5-propenilvanilină cu hidroxid de sodiu în mediu de nitrobenzen (metoda *9*) [13].

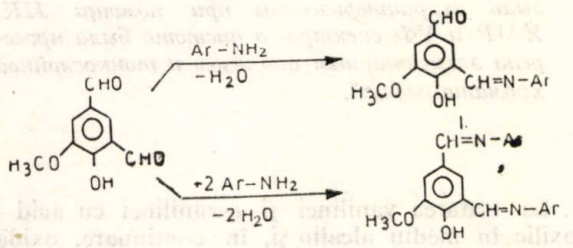
O metodă de introducere directă a grupării formil este reacţia Duff, realizată cu hexametilentetramină în prezenţa unui agent de condensare, ca: acidul glicerinoboric, acidul etoxietanolboric [14—19]. Efectuîndu-se o variantă a reacţiei Duff pe vanilină şi *o*-vanilină (metodele *3* şi *4*), se formează 5-formilvanilina cu un randament de 65%. Într-o variantă a metodei s-a sintetizat 5-formilvanilina (randament 30—40%) folosind ca materie primă guaiacolul (metoda *7*) [20].

5-Formilvanilina, astfel obţinută, s-a folosit la sinteza unor baze Schiff (azometine) care sînt prezentate în această lucrare.



Schema 1.

Conform schemei 2, se constată că 5-formilvanilina, datorită prezenței în moleculă a celor două grupări formil, poate forma cu amine aromatice fie bazele Schiff I, fie II:



Schema 2.

unde Ar = C_6H_5; C_6H_4-X(X = Cl, Br, I, CH_3, OCH_3 etc.).

La formarea bazelor Schiff I se observă că, dintre cele două grupări carbonil din molecula 5-formilvanilinei, mai susceptibilă în reacție este grupa formil din poziția orto față de gruparea hidroxil. Această reactivitate mai mare a unei grupe formil, explicată de unii autori [13, 21] prin posibilitatea formării de chelat cu grupa OH vecină, s-a observat atît în procesele de oxidare în condiții blînde [13], cît și în reacțiile cu compuși ce conțin grupe metilen active în moleculă [21]. Astfel, în reacția 5-formilvanilinei cu amine aromatice, în cantități echimoleculare și la temperatura camerei, s-au obținut bazele Schiff I_{a-o} care sînt date în tabelul 1.

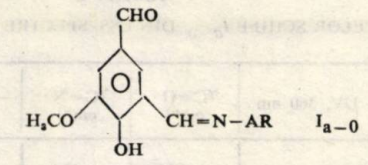
În tabelul 1 sînt date formulele bazelor Schiff sintetizate, randamentele de reacție, valorile temperaturilor de topire, culoarea cristalelor și solventul folosit la recristalizare. Cu excepția produșilor I_g și I_h, bazele Schiff indicate în tabelul 1 sînt produși noi. Valorile temperaturilor de topire obținute pentru I_g și I_h coincid cu datele indicate în literatură [21]. Compusul I_g sintetizat inițial de Merz și Hotzel și apoi de Profft și Stühmer are temperatura de topire 130—131°C (randament de reacție 97%), iar produsul I_h are temperatura de topire 138—139°C (randament de reacție 98%) [21].

Produșii sintetizați I_{a-o} au fost caracterizați prin spectre IR, RMN, și UV-Vis, iar puritatea lor a fost confirmată prin cromatografie în strat subțire (C.S.S.) și analiză elementară.

Prin C S.S. se constată că, atît în timpul developării, cît și după această operație, spoturile bazelor Schiff I_{a-o} sînt colorate. Cu toate acestea se efectuează vizualizarea sporturilor fie în lumină ultravioletă, fie cu iod și apoi cu soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină, în vederea verificării purității produșilor sintetizați. Valorile R_f ale bazelor Schiff I_{a-o} și culorile luminii fluorescente emise în domeniul vizibil al radiațiilor electromagnetice sînt trecute în tabelul 2, în care sînt date și unele frecvențe de vibrații caracteristice din structura compușilor sintetizați.

Conform datelor din literatură, bazele Schiff prezintă vibrații de valență pentru grupa C=N în domeniul 1 645—1 650 cm^{-1} [22]. În spectrul benzilidenanilinelor parasubstituite s-au găsit trei benzi de absorbție caracteristice în regiunea 850—1 200 cm^{-1}. Astfel, la benzilidenanilina se observă benzile de absorbție la 1 190 (ν_{Ar-N}), 975 și 880 cm^{-1} (vibrație de deformare în plan și respectiv în afara planului) [23]. Prezența unor substituenți fie pe ciclul anilinic, fie pe cel benzilidenic determină deplasări foarte mici ale vibrației ν_{Ar-N}, care apar în domeniul restrîns 1 186—1 196 cm^{-1}. Acest fapt este în acord cu structura necoplanară a ciclurilor benzenice legate de grupa azometină [23].

Tabelul 1

BAZE SCHIFF 

I_{a-0}

Nr. crt.	Ar	I	Formula moleculară	G.M.	T.T., °C	Culoarea cristalelor	Solvent de recristalizare	Randament de reacție, %
1	p-C_6H_4 – OH	*a*	$C_{15}H_{13}O_4N$	271,3	227–227,5	oranj	C_2H_5OH	97,8
2	p-C_6H_4 – OCH_3	*b*	$C_{16}H_{15}O_4N$	285,3	165–165,5	galben-oranj	C_6H_6	96,8
3	o-C_6H_4 – OCH_3	*c*	$C_{16}H_{15}O_4N$	285,3	150–151	oranj	C_6H_6	99,8
4	p-C_6H_4–CH_3	*d*	$C_{16}H_{15}O_3N$	269,3	135–136	galben-oranj	C_2H_5OH	82,5
5	o-C_6H_4–CH_3	*e*	$C_{16}H_{15}O_3N$	269,3	151–152	roșu-oranj	C_6H_6	89,9
6	m-C_6H_4–CH_3	*f*	$C_{16}H_{15}O_3N$	269,3	166–167	galben-oranj	C_6H_6	81,7
7	C_6H_5	*g*	$C_{15}H_{13}O_3N$	255,3	131–132	galben-oranj	C_6H_6	79,6
8	p-C_6H_4–Cl	*h*	$C_{15}H_{12}O_3NCl$	289,5	141–141,5	roșu	C_6H_6	91
9	p-C_6H_4–Br	*i*	$C_{15}H_{12}O_3NBr$	334,2	149–150	roșu	C_6H_6	96,1
10	p-C_6H_4–I	*j*	$C_{15}H_{12}O_3N$	381,2	161–162	oranj	C_6H_6	98,1
11	p-C_6H_4–$COCH_3$	*k*	$C_{17}H_{15}O_4NI$	297,3	175–176	oranj-roșu	C_6H_6	97,6
12	p-$C_6H_4SO_2NH_2$	*l*	$C_{13}H_{14}O_5N_2S$	310,3	>230	roșu	DMF:* EtOEt	99,8
13	α-$C_{10}H_7$	*m*	$C_{19}H_{15}O_3N$	305,3	156–157	galben-oranj	C_6H_6	95,4
14	β-$C_{10}H_7$	*n*	$C_{19}H_{15}O_3N$	305,3	161,5–162,5	oranj-roșu	C_2H_5OH	97
15	C_5H_4N	*o*	$C_{14}H_{12}O_3N_2$	256,3	174–175	roșu-oranj	C_6H_6	87

* Dimetilformamidă și eter etilic

În cazul bazelor Schiff I_{a-0} frecvențele vibrațiilor de valență $\nu_{C=N}$ sînt în domeniul 1 620—1 640 cm^{-1} și sînt date în tabelul 2. Vibrațiile ν_{Ar-N}, δ_{CH} (deformare în plan și în afara planului) din domeniul 850—1 200 cm^{-1} sînt suprapuse peste absorbțiile caracteristice nucleelor aromatice din structura compușilor sintetizați I_{a-o} [ν_{C-C}: 1 451, 1 489, 1 590, 1 605 cm^{-1}; vibrațiile de inel și vibrațiile de deformare în plan ale legăturii CH (β_{C-H}) din regiunea 900 — 1 200 cm^{-1}; vibrațiile de deformare în afara planului a legăturii CH (γ_{C-H}) dependentă de numărul și poziția substituenților din nucleu în domeniul 680—1 000 cm^{-1}]. În regiunea 1 110—1 250 cm^{-1} se află și absorbții datorită prezenței grupei metoxi din molecula bazelor Schiff.

În spectrul IR al compusului I_o ce conține în structura sa un nucleu piridinic, se constată existența unor vibrații analoage nucleului bezenic: ν_{C-H} (3 020, 3 062 cm^{-1}), ν_{C-C} (1 590, 1 470, 1 428, 1 340, 1 010 cm^{-1}), β_{C-H} (1 220, 1 175 cm^{-1}), γ_{C-H} (870, 710 cm^{-1}), γ inel (765, 590 cm^{-1}). Aceste valori sînt concordante cu datele similare din indicațiile de literatură [24].

O bandă de absorbție caracteristică bazelor Schiff I_{a-o} este cea din domeniul 1 670—1 700 cm^{-1} atribuită grupei formil din poziția para față de grupa hidroxil din nucleul benzilidenic al moleculei — bandă care se regăsește și în spectrul IR al vanilinei ($\nu_{C=O}$ la 1 685 cm^{-1}). Valorile frecvențelor $\nu_{C=O}$ ale bazelor Schiff I_{a-o} sînt date în tabelul 2.

În spectrele IR ale compușilor sintetizați mai apar o serie de frecvențe caracteristice diverșilor substituenți grefați pe nuclee aromatice. De exemplu, în spectrul IR al bazei Schiff I_k pe lîngă o serie de vibrații caracteristice scheletului de bază al moleculei (conform celor indicate) mai apare o bandă de absorbție caracteristică la 1 660 cm^{-1} atribuită vibrației $\nu_{C=O}$ din grupa acetil. De asemenea, în spectrul IR al bazei Schiff I_l se constată existența unor benzi la 1 150 și 1 330 cm^{-1}

Tabelul 2

UNELE VALORI ALE BAZELOR SCHIFF I_{a-o} DIN CSS, SPECTRE IR, RMN ŞI ANALIZA ELEMENTARĂ

Nr.	Baza Schiff	R_f	Fluorescenţa UV, 360 nm	$\nu C=O$, cm^{-1}	$\nu C=N$, cm^{-1}	δ, p.p.m.			N,%	
						OCH_3	CH=O	CH=N	calculat	găsit
1	I_a	0,34	galben-pal	1,675	1,630	3,95	9,86	9,08	5,16	5,13
2	I_b	0,65	galben	1,675	1,620	4	9,88	8,70	4,91	5,02
3	I_c	0,60	galben	1,670	1,620	4	9,83	8,75	4,91	4,94
4	I_d	0,74	galben-oranj	1,680	1,620	3,98	9,91	8,76	5,20	5,04
5	I_e	0,69	galben	1,675	1,625	4,03	9,95	8,8	5,20	5,55
6	I_f	0,66	galben-oranj	1,685	1,625	4	9,93	8,75	5,20	5,58
7	I_g	0,65	galben-pal	1,700	1,625	3,92	9,83	8,72	5,49	5,72
8	I_h	0,68	galben-pal	1,700	1,620	3,95	9,96	8,78	4,83	4,97
9	I_i	0,68	galben-pal	1,695	1,620	4*	9,99*	9,22*	4,19	4,38
10	I_j	0,68	galben-pal	1,685	1,620	4*	10,06*	9,27*	3,67	3,58
11	I_k	0,65	galben	1,700	1,620	4	9,91	8,80	4,71	4,85
12	I_l	0,57	galben-pal**	1,685	1,620	4*	10,06*	9,3*	9,03	8,79
13	I_m	0,7	galben-oranj	1,700	1,620	4	9,91	8,83	4,59	4,45
14	I_n	0,68	galben-oranj	1,680	1,619	3,97	9,88	8,77	4,59	4,79
15	I_o	0,61	galben	1,688	1,625	4	9,91	9,55	10,93	10,76

* Spectre RMN efectuate în DMSO – d_6;
** Proba dizolvată în dimetilformamidă: cloroform (v/v) 1:1

atribuite celor două vibraţii ale —SO_2 din gruparea sulfonamidică. Aceste valori corespund cu cele indicate în literatură [25].

Confirmarea structurii moleculare a produşilor sintetizaţi s-a efectuat şi prin spectre RMN, iar principalele semnale sînt date în tabelul 2.

În spectrele RMN efectuate fie în cloroform deuterat sau în dimetilsulfoxid deuterat se pun în evidenţă semnale sub formă de singlet pentru protonii grupei metoxi (δ = 4 p.p.m.), al grupei CH=N (δ = 8,70—9,55 p.p.m.) şi al grupei formil (δ = 9,83—9,95 p.p.m.). Aceste valori sînt trecute în tabelul 2. În domeniul δ = 7—8,1 p.p.m. zona caracteristică protonilor aromatici, apar multipleţi suprapuşi ale celor două nuclee benzenice substituite din molecula bazelor Schiff. Pe lîngă semnalele de bază din structura compuşilor sintetizaţi, în spectrele R.M.N. mai apar unele semnale suplimentare determinate de substituenţii grefaţi pe nucleul anilinic. De exemplu, la bazele Schiff I_b şi I_c se constată existenţa unui singlet suplimentar la δ = 3,84—4 p.p.m. atribuit protonilor din grupa metoxi, iar pentru compuşii I_{d-f} apare un singlet la δ = 2,4—2,47 p.p.m dat de protonii grupei metil. La produsul I_k singletul de la δ = = 2,65 p.p.m. corespunde protonilor din grupa acetil.

Structura bazelor Schiff I_{a-o} a fost confirmată şi de spectrele UV. Studiul spectrelor electronice ale compuşilor sintetizaţi arată o concordanţă cu datele existente în literatura de specialitate privind compuşii de acest tip [26—30]. În spectrele UV se constată existenţa următoarelor tipuri de benzi de absorbţie: banda I (300—360 nm), banda II [260—295 nm), banda III (220—255 nm) şi banda IV [205—220 nm).

Benzile I şi III sînt influenţate de substituenţii din nucleul anilinic ai moleculei în timp ce benzile II şi IV sînt sensibile, în special, de substituenţii din nucleul benzilidenic al arilazometinelor.

Spectrele electronice de absorbţie ale compuşilor I_{a-o} prezintă valori caracteristice legate atît de prezenţa grupei azometin, cît şi de substituţia în nucleul aromatic din partea anilinică a moleculei. Valorile maximelor de absorbţie, precum şi intensităţile acestora sînt date în tabelul 3.

Din datele prezentate în tabel se constată că, în bazele Schiff I_{a-c} şi I_{h-j}, substituenţii donori de electroni (OH, OCH_3, halogeni) determină deplasări batocrome şi hipercrome ale absorbţiilor din domeniul 300—360 nm (banda I), comparativ cu banda de absorbţie a bazei Schiff I_g. La compuşii I_{d-f}, grupa CH_3, grefată pe nucleul anilinic, acţio-

Tabelul 3

ABSORBȚII ÎN SPECTRELE ELECTRONICE ALE BAZELOR SCHIFF I_{a-o} $C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH)CH=N-Ar$

Nr. crt.	Ar	I	Banda I		Banda II		Banda III		Banda IV	
			λ_{max}, nm	ε_{max}	λ_{max}, nm	ε_{max}	λ_{max}, nm	ε_{max}	λ_{max}, nm	ε_{max}
1	p-C_6H_4-OH	a	318,8	14.700	277,1	10.400	232,3	11.000	208,3	12.400
2	p-$C_6H_4-OCH_3$	b	314,9	14.900	281	12.000	233,2	13.400	208,3	14.800
3	o-$C_6H_4-OCH_3$	c	309,4	10.000	287,3	9.800	234,1	12.200	209,4	17.000
4	p-$C_6H_4-CH_3$	d	309,4	13.600	280,9	10.600	233,2	13.100	208,7	14.200
5	o-$C_6H_4-CH_3$	e	308,6	13.200	282,8	12.000	235,4	17.000	208,3	23.400
6	m-$C_6H_4-CH_3$	f	307,9	10.400	282,2	9.400	234,1	13.000	208,7	16.200
7	C_6H_5	g	307,1	10.600	282,2	10.800	233,6	15.600	208,3	15.580
8	p-C_6H_4-Cl	h	307,9	12.800	282,1	12.820	235,8	22.200	207,6	22.200
9	p-C_6H_4-Br	i	307,8	10.800	282,1	10.800	235,4	19.600	207,2	21.200
10	p-C_6H_4-I	j	309,4	9.400	282,8	9.200	236,3	15.800	208,3	16.800
11	p-$C_6H_4-COCH_3$	k	315,6	21.400	282,8	13.600	233,6	17.400	207,2	17.600
12	α-$C_{10}H_7$	m	311,7	14.400	282,2	13.600	235,0	32.000	212,2	44.400
13	β-$C_{10}H_7$	n	312,5	14.400	281,5	20.000	238,1	52.000	212,2	39.500
14	C_5H_4N	o	307,9	15.200	282,2	12.000	232,8	13.800	210,8	12.800

* Datorită insolubilității în metanol, bazei Schiff I_l nu i s-a făcut spectrul UV.

nează numai printr-un efect inductiv $+I$ slab și ca atare nu se observă modificări esențiale în poziția și intensitatea benzii de absorbție.

În compusul I_k, substituentul cu efecte $-I$ și $-E$ reprezentat de grupa $-COCH_3$ determină, de asemenea, o deplasare de electroni observată în spectrul UV printr-un efect batocrom și hipercrom pentru banda I.

Faptul că substituția în nucleul anilinic al compușilor sintetizați influențează în special banda I, mai puțin banda III și foarte puțin benzile II și IV sînt argumente în favoarea structurii necoplanare a ciclurilor benzenice legate de grupa azometin, structură întîlnită și la alți compuși de acest tip [26—32].

În concluzie, valorile intensităților și maximelor benzilor de absorbție ale compușilor sintetizați corespund cu datele de literatură referitoare la substanțe asemănătoare.

Partea experimentală

Cromatografia în strat subțire (CSS) s-a efectuat pe plăcuțe cu silicagel Merck. Tehnica de lucru a fost unidimensională. Developarea s-a realizat cu amestec de cloroform—alcool metilic în raport de 10:1 (v/v). Vizualizarea cromatogramelor s-a realizat fie prin iradiere cu lumină ultravioletă ($\lambda = 360$ nm) sau prin utilizarea vaporilor de iod și apoi cu soluție de 2,4-dinitrofenilhidrazină.

Spectrele IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 (R.D.G.) în pastilă de bromură de potasiu.

Spectrele RMN au fost efectuate în cloroform deuterat sau dimetilsulfoxid deuterat utilizîndu-se TMS ca etalon intern. S-a lucrat la un aparat Perkin-Elmer R-12 la 60 MHz.

Spectrele electronice au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru tip Specord UV-VIS-Carl Zeiss, în soluție de concentrație $5 \cdot 10^{-5}$M în metanol absolut („Reactivul"), în cuve de cuarț cu o lungime a stratului de soluție de 1 cm.

5-Formilvanilina s-a sintetizat din guaiacol conform indicației [20].

Bazele Schiff I_{a-o} s-au obținut conform următoarei metode generale:

0,01 Moli de 5-formilvanilină se dizolvă la cald în 20 ml alcool etilic anhidru. La această soluție se adaugă la cald, 0,01 moli de amină aromatică dizolvată în 20—40 ml alcool etilic. Cantitatea de alcool folosită este condiționată de gradul de solubilitate a aminei aromatice. Amestecul obținut se lasă la temperatura camerei 50 h după care se filtrează precipitatul. Randamentele de reacție, valorile temperaturilor de topire și solventul de recristalizare sînt indicate în tabelul 1, iar rezultatele analizei de azot sînt date în tabelul 2.

Concluzii

— În urma reacției 5-formilvanilinei cu cantități echimoleculare de amine aromatice, la temperatura camerei, s-au obținut bazele Schiff I_{a-o}.

— La formarea bazelor Schiff I_{a-o} se observă că, dintre cele două grupări carbonil din molecula 5-formilvanilinei, mai susceptibilă în reacție este gruparea formil din poziția orto față de grupa hidroxil.

— Produșii sintetizați au fost caracterizați prin spectre IR, RMN și UV, iar puritatea lor a fost confirmată prin cromatografie în strat subțire și analiză elementară.

Bibliografie

1. SAHN, K., BEHERA, R. K., PATNARK, R. C., NAYAK, A. și BEHERA, G. B., Indian J. Chem. Sect. B, 18 B nr. 6, 1979 p. 5 579.
2. DASH, B., PATRA, M. și PRAHARAJ, S., Indian J. Chem. Sect. B, 19 B nr. 10, 1980 p. 894.
3. CATUSSE, C., CATUSSE, R., GASET, A. și GORRICHON, J. P., J. Soc. Chim. Tunis **2** nr. 2, 1985 p. 11; C. A. **106**, 1987, 4585 z.
4. LAKHANI, B. B. și MERCHARIT, J. R., J. Inst. Chem. (India) 1977, p. 172; C. A. 87, (1977), 167668 g.
5. DASH, B., PATRA, M. și MAHAPATRA, P. K., J. Indian Chem. Soc., 60(8), 1983, p. 772; C. A. **100**, 1984. 139018 p.
6. DAVARSKI, K., VASILEV, G. și KHALACHEV, N., Dokl. Bolg. Akad. Nauk **38** (5), 1985 p. 655; C. A. **103**, 1985, 66674 f.
7. WITKOP, B. și BEILER, W. Th., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 5 589.
8. SCHEEHAN, J. și GRENDA, V. J., J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 2 417.
9. WELLS., F. V., Am. Perfumer Essent. Oil. Rev. **52**, 1948 p. 218; C. A. **42**, 1948, 9075 f.
10. PILECKI, M., MARCZEWSKI, Z. și GORA, J., Pollena; Tluszcze Srodki Piorace Kosmet. **28**, nr. 11—12, 1984, p. 223; C. A. **103**, 1985, 92616 b.
11. PROFFT, E. și KRAUSSE, W. Arch. Pharm. **298**, 1965, p. 148.
12. UMEMURA, S., TAKAMITSU, N., ENOMIYA, T., SHIRAISHI, Y. și NAKAMURA, T. Jpn. Kokai Tokkyo Koho **78**, 111026/24466, 1977; C. A. **90**, 1979, P 54666 y; Jpn. Kokai Tokkyo Koho **78**, 65840/139.532, 1976; C. A. **90**, 1979, p. 6097 s.
13. PEARL, A. J., și BEYER L. D., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 4 266.
14. DUFF, C. J., J. Chem. Soc. 1945, p. 547; 1945 p. 276; 1952 p. 1 159.
15. DUFF, C. J. și FURNESS, V. I., J. Chem. Soc. 1951, p. 1512.
16. CHATTERJEE, A. și BISWAS, K. M., J. Org. Chem., 1973, p. 4 002.
17. ANGYAL, S. J. și RASSACK, R. C., J. Chem. Soc., 1949, p. 2 700.
18. ANGYAL, S. J., PENMAN, D. R. și WARWICK, G. P., J. Chem. Soc. 1957, p. 1 742.
19. OGATA, Y., KAWASAKI, A. și SUGIURA, F., Tetrahedron, **24**, 1963, p. 5 001.
20. MAIOR, O. și NICOLAE, A., Rev. Chim. (București) **41**, nr. 2, 1990, p. 199.
21. PROFFT, E. și STÜHMER, K., Arch. Pharm., 1967, p. 2.
22. AVRAM, M. și MATEESCU GH. D. „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică." Ed. tehnică. București, 1966, p. 385.
23. TABEI, K. și SAITOU, E. Bull. Chim. Soc. Japan. **42**, 1969 p. 2 693.
24. BALABAN, A. T., MATEESCU, G. D. și ELIAN, M., Tetrahedron 18, 1962, p. 1 083.
25. CLYMERMANN-CRAIG, B. și WILLIS, R. J., J. Chem. Soc. 1955, p. 669.
26. ALBU, C. D. și POPA, E., Rev. Chim. (București), nr. **9**, 1979, p. 846.
27. NURMKHAMETOV, R. N. și VASILENKO, N. A., Zh. Fiz. Khim., **49**, nr. 12, 1975, p. 3 053.
28. BRAUDE, E. A. și SONDHEIMER, F., J. Chem. Soc., 1955, p. 3 754.
29. VASILENKO, N. A. și NURMKHAMETOV R. N. Zh. Fiz. Kim., **50**, nr. 3, 1976, p. 597.
30. MOSZEW, J. și BALA, M., Rocz. Chem. **43**, nr. 4, 1969, p. 749; C. A. 71, 1969, 80496 v.
31. MOSZEW, J. și KLAPYTA, Z., Zesz. Nauk. Univ. Yagiellon Pr. Chem. 13, 1968, p. 67; C. A. 72, 1970, 2861 s.
32. CSASZAR, J., Magy Kem. Foly **85**, nr. 9, 1979, p. 387; C. A. 92, 1980. 163450 k.

Intrat în redacție: 5.VI.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ZEOLIȚILOR SUPERSILICIOSI DE TIP ZSM-5

Brevet RO nr. 96 844

Invenția se referă la un procedeu pentru prepararea prin sinteză hidrotermală a zeoliților supersilicioși de tip ZSM-5 din soluții de silicat de sodiu și sulfat de aliminiu, acidulate cu acid sulfuric în prezență de etilenglicol, în scopul obținerii unui produs de cristalinitate și puritate maxime, și anume, o soluție de silicat de sodiu tehnic se gelifiază cu etilenglicol, se acidulează cu acid sulfuric, se amestecă cu soluție de sulfat de aluminiu tehnic cu formarea gelului de aluminosilicat având compoziția: SiO_2: Al_2O_3 = 40 — 120, Na_2O: SiO_2 = 0,08 — 0,12, HO—: SiO_2 = 0,16 — 0,24, H_2O: Al_2O_3 = 1 000 — 3 000, H_2O: SiO_2 = 18 — 50, etilenglicol: SiO_2 = 0,5 — 5.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul obținerii unui zeolit de tip ZSM-5 cu cristalinitate și puritate maxime.

Cerere de brevet nr. 126 150
Data înregistrării: 26.12.86
Data publicării: 27.05.89
Int. Cl.[4]: C 01 B 33/28

Solicitant: Institutul Politehnic, Iași
Titular: Rafinăria „Vega" Ploiești

PROCEDEU DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR UZATE CU CONȚINUT DE UREE

Brevet RO nr. 95 006

Procedeul, conform invenției, permite realizarea scopului propus prin aceea că apa uzată, cu conținut de uree, având un *p*H de 5—6, este supusă hidrolizei la temperaturi de 15 — 25°C, prin inocularea unui nămol biologic format pe mediu de azot nitric în ape cu conținut de uree, obținînd astfel urează pe echipamentul enzimatic al unor bacterii denitrificatoare, enzimă, care descompunînd ureea în NH_3 și CO_2, ridică *p*H-ul la valori apropiate de *p*H = 9, după care, prin insuflare de aer, sînt eliminate gazele formate și este decantat nămolul bacterian; bacteriile denitrificatoare care și-au format echipamentul enzimatic cu conținut de urează se mențin active prin utilizare ca nutrient al carbonului organic din metanol, în cantitate de 0,1 ml/l apă uzată, cu conținut de 450 mg/l uree.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— formarea enzimei, ureaza, necesară hidrolizei ureei prin proces biochimic pe echipamentul enzimatic al unor bacterii denitrificatoare, înlocuind ureaza extrasă din soia cu eter de petrol pentru proces hidrolitic;

— înlăturarea procedeelor costisitoare cu consum de energie termică și reactivi cu cost ridicat.

Cerere de brevet nr. 122 420
Data înregistrării: 03.03.86
Data publicării: 01.02.89
Int. Cl.[4]: C 02 F 3/00

Solicitant: Combinatul Chimic Făgăraș
Titular: Combinatul Chimic Făgăraș, județul Brașov

TITUS CONSTANTINESCU
ELENA BARON
CARMEN FĂRĂIANU
EMIL POPA
ŞTEFANIA RĂDULESCU

Procedeu enzimatic ciclic cu enzime solubile pentru obţinerea acidului gluconic şi a unor derivaţi ai săi

I. Obţinerea gluconatului de calciu şi a δ-gluconolactonei

C.Z.: 577.15:547.474.6

Din acidul gluconic 50%(g/g) obţinut prin oxidarea enzimatică a glucozei s-a realizat, în continuare, gluconatul de calciu monohidrat de puritate farmaceutică (randament 64%) şi din acesta, δ-gluconolactona pentru domeniul alimentar (randament 64%). Această secvenţă de lucru pornind de la glucoză poate fi corelată cu procesele fermentative existente (obţinerea penicilinei G şi a gluconaţilor) valorificînd deşeurile de micelii rezultate (pentru realizarea celor două enzime CAT şi GOD incluse în proces).

Starting from the 50% (g/g) gluconic acid obtained by the enzymatic oxidation of the glucose, the monohydrate calcium gluconate of pharmaceutic purity (64%) has further been obtained and used in its turn for the manufacturing of the δ-gluconolactone applied to food manufacturing (64% yield). This working sequence starting from the glucose may be related to the existing fermentation process (the obtaining of the G penicillin and gluconates) by the recycling of the resulted micelle wastes (for the obtaining of the two CAT and GOD enzymes in the process).

Из 50 %-ной (г/г) глюконовой кислоты, полученной энзимным окислением глюкозы далее получают моногидрат глюконата кальция фармацевтической чистоты (выход 64%), из которого получают δ-глюконолактон для пищевой области (выход 64%). Эта последовательность работ начиная с глюкозы может быть коррелирована с существующими ферментативными процессами (получение пенициллина Г и глюконатов) с использованием образующихся отходов мицелиев (для получения энзимов CAT и GOD, участвующих в процессе).

Dintre derivaţii acidului gluconic de largă utilizare practică, gluconatul de calciu şi δ-gluconolactona ocupă un loc aparte. În afara aplicaţiilor multiple pe care le au, cei doi compuşi se impun a fi de puritate avansată în cazul utilizării în domeniul farmaceutic sau alimentar [1, 2] ceea ce nu se poate realiza decît prin procedee adecvate acestui scop.

În lucrările anterioare [3, 4] a fost descris procedeul enzimatic care permite obţinerea acidului gluconic tehnic cu o puritate avansată (soluţie 50% g/g) facilitîndu-se astfel realizarea derivaţilor săi.

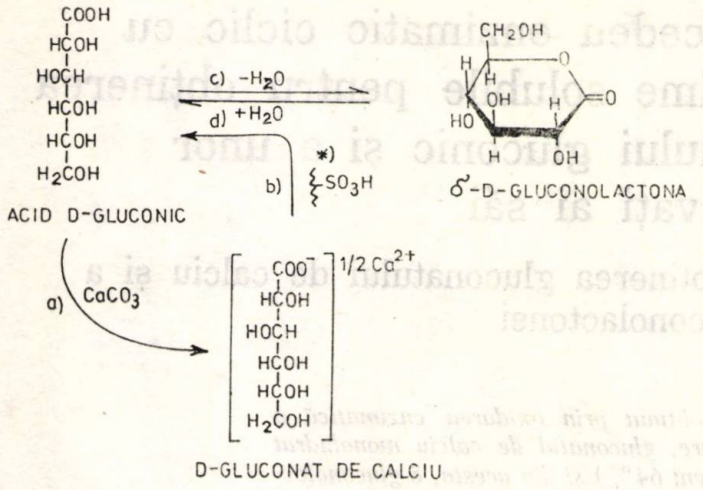
Pornind de la acest rezultat, în continuarea lucrărilor noastre, a fost stabilit modul de lucru pentru obţinerea gluconatului de calciu şi a δ-gluconolactonei de puritate farmaceutică şi respectiv alimentară pornind de la acidul gluconic realizat pe cale enzimatică [3, 4].

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, chim. EMIL POPA şi ing. ŞTEFANIA RĂDULESCU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică. Chim. ELENA BARON, Institutul de Cercetări Alimentare—Bucureşti. Chim. CARMEN FĂRĂIANU, Institutul Geologic—Bucureşti.

În acest sens procedeul menţionat are la bază secvenţa de reacţii indicată în figura 1: obţinerea gluconatului de calciu monohidrat prin tratarea acidului gluconic cu carbonat de calciu; obţinerea δ-gluconolactonei din gluconatul de calciu monohidrat printr-un proces în două etape (realizarea acidului gluconic prin schimb ionic urmat apoi de lactonizarea acestuia printr-un proces de deshidratare în trepte).

Acest procedeu este simplu, eliminînd impurificările care se introduc în primul rînd, în cazul oxidării glucozei la acid gluconic (în situaţia procedeului fermentativ sau a celui electrochimic [3, 4]) şi în al doilea rînd, ulterior în procesul de obţinere a δ-gluconolactonei (cum ar fi în cazul procedeului care porneşte tot de la gluconatul de calciu care este tratat în continuare cu acid sulfuric, hidroxid de bariu şi apoi cu schimbător de ioni [5]).

În acest studiu se consideră că atît gluconatul de calciu cît şi δ-gluconolactona pot constitui „compuşi cheie" în obţinerea acidului gluconic de mare puritate ca urmare a faptului că ei pot fi realizaţi în stare solidă, impurităţile rămînînd în



*) VIONIT CS 3 (H^+)

Fig. 1. Secvența reacțiilor implicate în procesele de obținere a gluconatului de calciu (reacția, *a*) δ-gluconolactonei (reacțiile *b* și *c*) și ale acidului gluconic (reacția *d*) de puritate avansată.

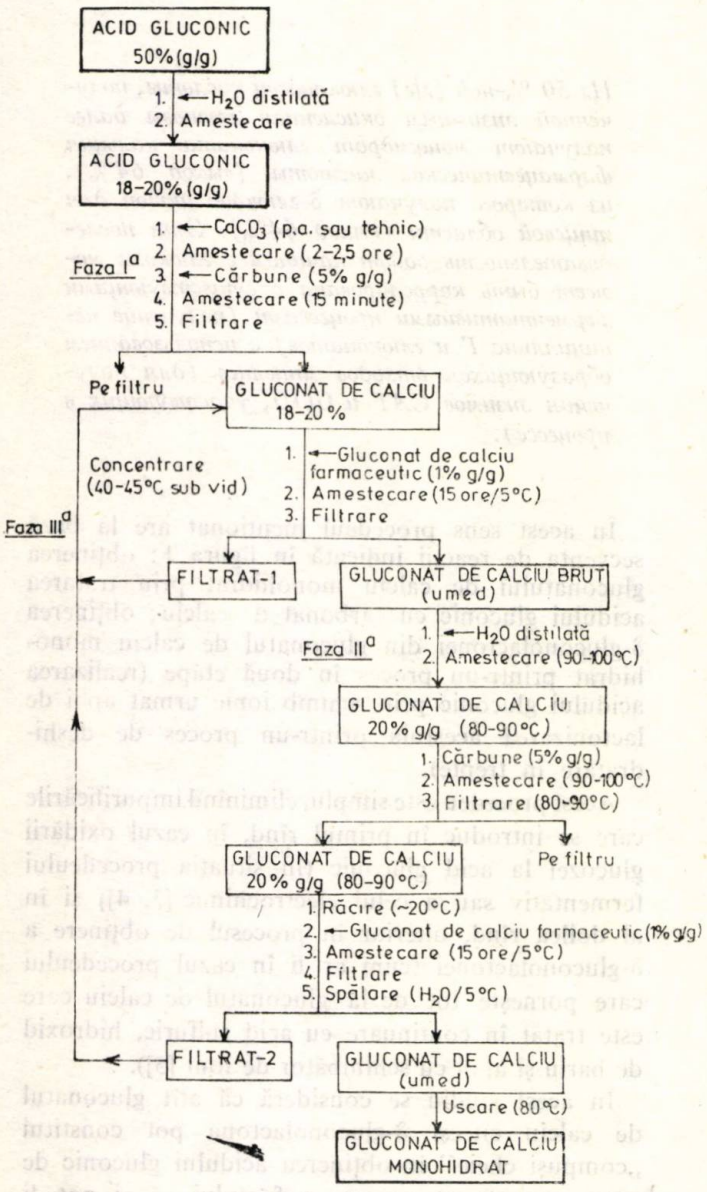


Fig. 2. Obținerea gluconatului de calciu monohidrat de puritate farmaceutică.

soluție. Se realizează în acest sens o nouă și importantă etapă în sinteza acidului gluconic atunci cînd purificarea avansată se impune (fig. 1).

Partea experimentală

Reactivi

Acid gluconic soluție 50% (g/g) obținut conform procedeului descris [3, 4].

Gluconat de calciu monohidrat farmaceutic (I. M. Terapia, Cluj-Napoca) avînd caracteristicile conform normelor de calitate [1].

δ-gluconolactona produs alimentar (Pfizer) cu caracteristicile conform normelor de calitate [2, 7].

Carbonat de calciu p.a. (Merck) și tehnic (produs indigen).

Cărbune decolorant (produs indigen) care a fost tratat pentru îndepărtarea cationilor prezenți (refluxat circa 2 h cu soluție 2,5% acid clorhidric în raportul 100 g cărbune/450 ml soluție acid clorhidric și apoi, spălat cu apă distilată pînă la atingerea *p*H-lui acestuia după care s-a uscat la 105°C).

Schimbător de ioni, VIONIT CS3, (produs indigen) adus în formă $H^{\oplus}$ prin procedeul curent.

Modul de lucru

a) *Obținerea gluconatului de calciu monohidrat farmaceutic* s-a realizat printr-un proces în trei faze conform operațiilor schematizate în figura 2 (faza I — obținerea produsului brut; a faza II-a — purificarea produsului brut; faza a III-a — recuperarea produsului din apele de cristalizare).

Randamentul pentru produsul brut a fost de circa 65%, raportat la cantitatea de acid gluconic luată în lucru.

Randamentul pentru produs purificat fără recuperare a fost de circa 48%.

Au fost efectuate experimentări pornind de la 0,1—1 kg acid gluconic soluție 50% (g/g) — după cum se exemplifică în tabelul 1.

Randamentul global (cu recuperare) a fost de circa 64%, raportat la acidul gluconic — tabelul 1.

Produsul pur a corespuns condițiilor de calitate prevăzute pentru domeniul farmaceutic [1], calitatea carbonatului de calciu (p.a. sau tehnic) neinfluențînd rezultatele.

b) *Obținerea δ-gluconolactonei s-a realizat* printr-un proces în cinci faze pornind de la gluconatul de calciu monohidrat, farmaceutic, conform secvenței de operații indicate în figura 3: faza I — obținerea acidului gluconic; faza a II-a — concentrarea soluției de acid gluconic; faza a III-a — cristalizarea produsului; faza a IV-a — deshidratarea în trepte; faza a V-a — recuperarea din apele de cristalizare.

Au fost efectuate experimentări pornind de la 0,1—1,2 kg gluconat de calciu monohidrat de

Tabelul 1

REZULTATE PRIVIND OBȚINEREA GLUCONATULUI DE CALCIU MONOHIDRAT DE PURITATE FARMACEUTICĂ [1] PORNIND DE LA ACID GLUCONIC SOLUȚIE 50% (g/g) OBȚINUT PE CALE ENZIMATICĂ [3]

Nr. crt.	Acid gluconic 50% (g/g) luat în lucru kg	Gluconat de calciu monohidrat obținut		
		kg	randament % raportat la acidul gluconic luat în lucru	randament % raportat la glucoza din care s-a obținut acidul gluconic (cu randament de 94% [3]).
1	0,05	0,017	68	60
2	0,1	0,033	63	59
3	0,2	0,070	65	61
4	0,5	0,165	62	58
5	1	0,340	64	60
Valori medii:			circa. 64%	circa 59%

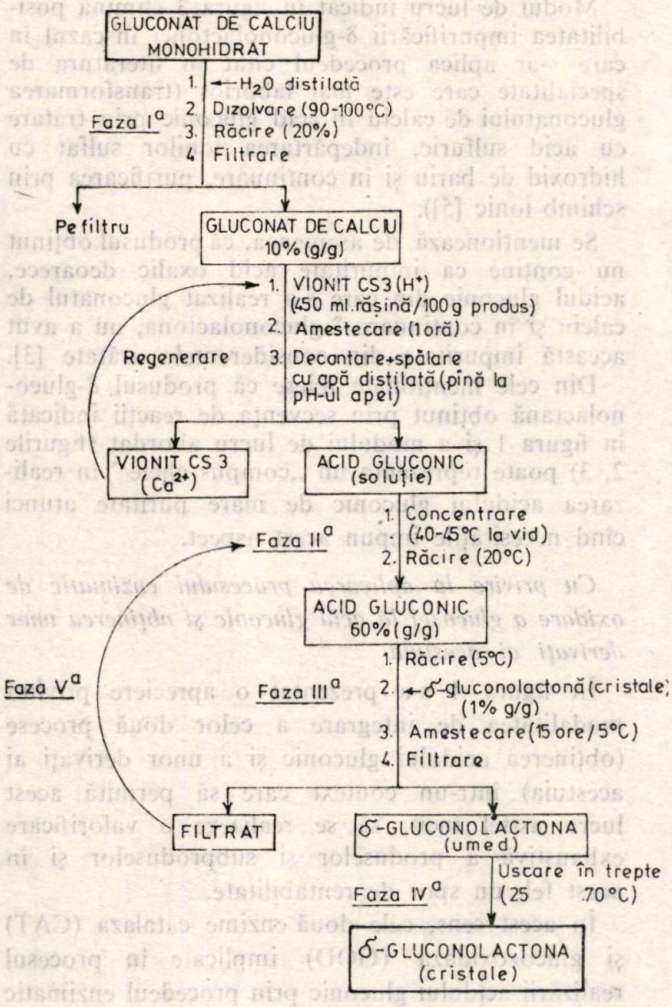


Fig. 3. Obținerea δ-gluconolactonei pentru domeniul alimentar.

puritate farmaceutică, după cum se exemplifică în tabelul 2.

În operațiile de filtrare (fig. 3) s-a folosit pînză filtrantă.

Randamentul global (cu recuperare) pentru produsul pur a fost de circa 64%, raportat la gluconatul de calciu monohidrat luat în lucru, (tabelul 2).

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA δ-GLUCONOLACTONEI DE PURITATE ALIMENTARĂ [2] PORNIND DE LA GLUCONAT DE CALCIU MONOHIDRAT DE PURITATE FARMACEUTICĂ [1].

Nr. crt.	Gluconat de calciu monohidrat luat în lucru, kg	δ-Gluconolactonă obținută		
		kg	randament % față de gluconatul de calciu monohidrat luat în lucru	randament % față de glucoza luată în lucru (din care s-a obținut gluconatul de calciu monohidrat cu randament de 59% tabelul 1)
1	0,05	0,026	65	31
2	0,1	0,050	63	30
3	0,2	0,098	61	29
4	0,5	0,260	65	31
5	1,2	0,610	64	30
6	1,2	0,620	65	31
Valori medii:			circa 64%	circa 30%

Produsul a corespuns normelor de calitate indicate pentru domeniul alimentar [2, 6].

Metode de analiză

Puritatea gluconatului de calciu monohidrat s-a verificat conform metodologiei indicate pentru produsul farmaceutic [1].

Puritatea δ-gluconolactonei s-a verificat conform metodologiei indicate pentru produsul de uz alimentar [2, 6].

Densitatea soluției de acid gluconic s-a determinat cu densimetrul.

Determinarea acidității totale a soluției de acid gluconic s-a efectuat volumetric prin titrare indirectă cu o soluție 0,1 N hidroxid de sodiu (indicator fenolftaleina) după un repaus de 1/2 oră necesar realizării hidrolizei lactonei conform metodei indicate [6, 7].

Rezultate și discuții

În tabelele 1 și 2 sînt menționate rezultatele privind obținerea celor doi compuși studiați.

Gluconatul de calciu monohidrat

Din datele prezentate în tabelul 1 se remarcă că produsul, de calitate farmaceutică, a fost obținut cu un randament global (prin recuperare — figura 2) de circa 64% raportat la acidul gluconic în lucru.

Ținînd seama că acidul gluconic 50% g/g din care s-a obținut acest produs s-a realizat cu un randament de circa 94% raportat la glucoza luată în lucru [3] rezultă că gluconatul de calciu monohidrat de puritate farmaceutică s-a obținut prin procedeul indicat (fig. 2) cu un randament de circa 59% raportat la glucoză (tabelul 1). Din acest punct de vedere se apreciază că procedeul descris pornind de la glucoză prin oxidare enzi-

matică [3] şi în continuare prin transformarea acidului gluconic în gluconat de calciu (figura 2) oferă randamente comparabile cu cele realizate atît prin procedeul electrochimic cît şi prin cel fermentativ prezentînd în plus avantajele menţionate [3].

Gluconatul de calciu produs brut a fost de culoare albă, slab galbenă dovedind că are o puritate avansată chiar în această fază a procesului, astfel încît, după recristalizare s-a reuşit să se obţină uşor un produs care a corespuns normelor de calitate pentru produsul farmaceutic [1].

Se subliniază în acest sens „absenţa oxalaţilor", impurităţi care nu pot fi evitate prin procedeul de oxidare electrochimică sau fermentativă a glucozei [3].

Puritatea avansată a acidului gluconic obţinut prin procedeul descris [3] care a uşurat în continuare realizarea derivatului de calciu menţionat, a permis de asemenea recuperarea relativ simplă a acestui produs din apele de cristalizare, astfel încît să se obţină în final randamentele globale indicate în tabelul 1.

δ-gluconolactonă

Din datele prezentate în tabelul 2 se observă că produsul cu o puritate corespunzătoare domeniului alimentar [2, 6, 7] s-a obţinut cu un randament global (prin recuperare) de circa 64% raportat la gluconatul de calciu monohidrat luat în lucru.

Ţinînd seama de faptul că gluconatul de calciu monohidrat s-a realizat cu un randament de circa 50% raportat la glucoza luată în lucru (tabelul 1) rezultă că δ-gluconolactona s-a obţinut aplicînd procedeul experimentat (fig. 3) cu un randament de circa 30% raportat la glucoză.

Pornind de la gluconat de calciu monohidrat de puritate farmaceutică randamentul cu care s-a obţinut δ-gluconolactona a fost condiţionat de următoarele operaţii (figura 3): cristalizarea controlată din soluţia de 60% (g/g/) de acid gluconic (faza a III-a); recuperarea din apele de cristalizare (faza a V-a).

Se ştie că în soluţie apoasă δ-gluconolactona este în echilibru cu acidul gluconic raportul în care sînt prezenţi cei doi parteneri ai echilibrului fiind condiţionat de concentraţia soluţiei, temperatură şi *p*H [6—12].

Astfel este important să se aleagă o concentraţie optimă a soluţiei care să uşureze cristalizarea lactonei dar şi modul de operare deoarece, la concentraţii mai mari de 60% (g/g) (aciditate totală) soluţia este foarte vîscoasă, lactona cristalizînd în masă, la concentraţii mai mici aceasta hidrolizează.

Pe de altă parte, atît concentraţia soluţiei cît şi modul de cristalizare pot influenţa formarea nedorită şi a altor tipuri de lactone, în special forma γ [5, 8—12].

Experimentări repetate au condus la concluzia că o concentraţie a soluţiei de 60% (g/g) acid gluconic (reprezentînd aciditatea totală) şi o cristalizare lentă la temperatură de circa 5°C oferă condiţii optime pentru obţinerea δ-gluconolactonei cu randamente şi o puritate satisfăcătoare.

Produsul obţinut după filtrare este necesar să fie uscat lent în trepte, pornind de la temperatura camerei pînă la 70°C.

Acest mod de lucru este impus, de necesitatea eliminării treptate atît a apei de solvatare (pentru a evita dizolvarea cristalelor formate) cît şi a celei de lactonizare pentru a realiza δ-gluconolactona. Se evită astfel formarea celorlalte tipuri de lactone [5, 6, 8—12].

Se elimină în acest fel şi posibilitatea închiderii la culoare a produsului ca urmare a unui eventual proces de prăjire [13].

Încercările de a se deshidrata produsul prin refluxare într-un solvent nu au dus la rezultate bune deoarece solvenţii de tip celosolv care s-ar preta în acest caz [11, 12] nu permit realizarea unor randamente bune şi a unui produs pur avînd loc reacţii secundare nedorite cu aceasta favorizînd apariţia impurităţilor.

Modul de lucru indicat în figura 3 elimină posibilitatea impurificării δ-gluconolactonei în cazul în care s-ar aplica procedeul citat în literatura de specialitate care este mai laborios (transformarea gluconatului de calciu în acid gluconic prin tratare cu acid sulfuric, îndepărtarea ionilor sulfat cu hidroxid de bariu şi în continuare, purificarea prin schimb ionic [5]).

Se menţionează, de asemenea, că produsul obţinut nu conţine ca impuritate acid oxalic deoarece, acidul gluconic din care s-a realizat gluconatul de calciu şi în continuare δ-gluconolactona, nu a avut această impuritate din considerentele arătate [3].

Din cele menţionate reiese că produsul δ-gluconolactană obţinut prin secvenţa de reacţii indicată în figura 1 şi a modului de lucru abordat (figurile 2, 3) poate reprezenta un „compus cheie" în realizarea acidului gluconic de mare puritate atunci cînd necesităţile impun acest aspect.

Cu privire la aplicarea procesului enzimatic de oxidare a glucozei la acid gluconic şi obţinerea unor derivaţi ai acestuia

În figura 4 s-a prezentat o apreciere privind modalitatea de integrare a celor două procese (obţinerea acidului gluconic şi a unor derivaţi ai acestuia) într-un context care să permită acest lucru astfel încît, să se realizeze o valorificare exhaustivă a produselor şi subproduselor şi în acest fel, un spor de rentabilitate.

În acest sens, cele două enzime catalaza (CAT) şi glucozoxidaza (GOD) implicate în procesul realizării acidului gluconic prin procedeul enzimatic [3, 4] se pot obţine valorificînd deşeurile de micelii rezultate din procesul obţinerii penicilinei G pentru CAT [14] şi respectiv, de la obţinerea gluconatului de calciu (sau sodiu) pe cale fermentativă.

Rezultă în acest fel acid gluconic de puritate avansată [3] care în continuare, poate fi transformat uşor într-o serie de derivaţi dintre care, cel de calciu şi δ-gluconolactona prezintă o importanţă deosebită.

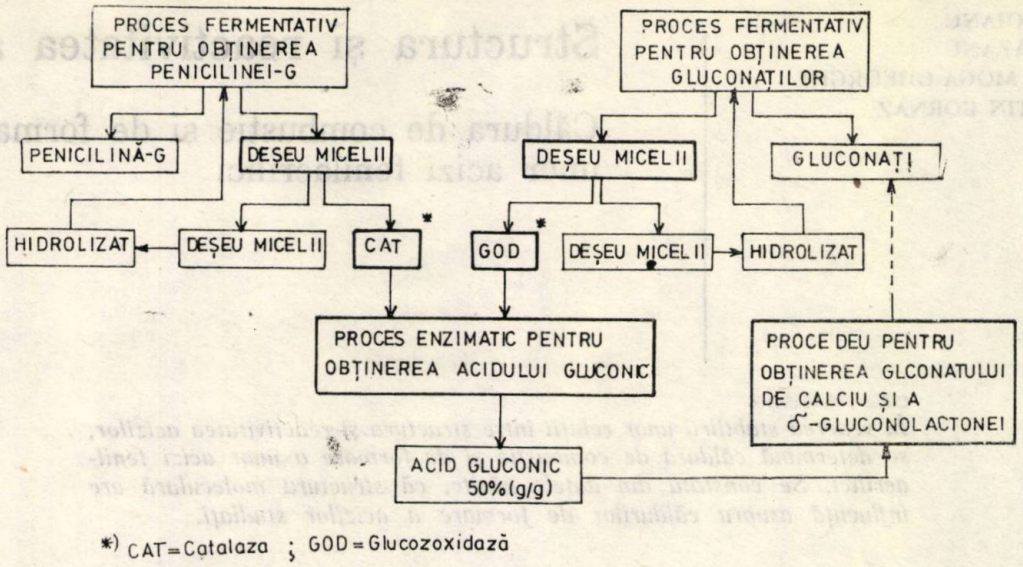


Fig. 4. Exemplificare privind posibilitatea de integrare a proceeelor stabilite pentru obținerea acidului gluconic și a unor derivați ai săi în fluxurile unor procese tehnologice.

Concluzii

A fost stabilit un procedeu care permite obținerea gluconatului de calciu monohidrat de puritate farmaceutică și a δ-gluconolactonei de puritate alimentară, pornind de la acidul gluconic realizat prin oxidarea enzimatică a glucozei [3].

Procedeul implică un proces în două etape: obținerea gluconatului de calciu monohidrat (randament de circa 64% raportat la acidul gluconic și circa 59% raportat la glucoză); obținerea δ-gluconolactonei din gluconatul de calciu monohidrat (randament de circa 64% raportat la gluconatul de calciu monohidrat și circa 30% raportat la glucoza în lucru).

Procedeul este simplu și poate fi inclus într-un proces care să se coreleze cu cel al obținerii penicilinei G și al oxidării pe cale fermentativă a glucozei, cu valorificarea celor două enzime GOD și CAT, din deșeurile de micelii, astfel încît să se asigure un spor de rentabilitate.

Bibliografie

1. * * * Farmacopeea Română, ediția IX-a, Ed. Medicală, București 1976 p. 156.
2. * * * „FAO food and Nutrition Paper-Specification for identity and purity of carrier solvents emulsifiers and stabilizers enzime preparations flavoring agents food agents and other food aditives", Geneva 23 march, to 1 april 1981, p. 103.
3. CONSTANTINESCU, T., BARON, E., FĂRĂIANU, C., POPA, E. și RĂDULESCU S., „Procedeu enzimatic ciclic cu enzime solubile pentru obținerea acidului gluconic și a unor derivați ai săi" Obținerea acidului gluconic. Rev. Chim. (București) **41**, nr. 5, 1990.
4. CONSTANTINESCU, T., BARON, E., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., JURCOANE, S., VOICU, M., VASU, S. și GHIOCEL, R., Brevet nr. 92739, 1987; Buletinul pentru Invenții și Mărci, nr. 10, 1987, p. 36.
5. TODEUSZ, K., ZBIGNIEW, N., WIESTAW, S., și ZBIGNIEW, N., Brevet R.P.P., nr. 87391, 1986; C.A., **87**, 1977, 136313 h, p. 794.
6. * * * Pfizer Tehnical Bulletin, September 1976, „Glucono-delta-lactone".
7. * * * Pfizer Technical Bulletin nr. 33 „Gluconic acid and derivatives".
8. PECSOK, L. R. și JUVET, S. R., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 202. **78**, 1956, p. 3967.
9. PECSOC, L. R. și SANDERA, J., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 1489.
10. MEHLTETTER, L. C., ALEXANDER, H. B. și RIST, E. C., Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 2782.
11. SAWYER, T. D. și BAGGER, B. J., J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1959, p. 81.
12. POCKER, Y. și GREEN, E., J. Amer. Chem. Soc., **95**, 1973, p. 113; **96**, 1974, p. 166.
13. OTSUKA, A., Chem. Pharm. Bull., **23**, nr. 3, 1975, p. 673.
14. BARON, E., CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU A. și IONESCU, S., Brevet nr. 92899, 1987; Buletinul pentru Investiții și Mărci, nr. 11, 1987, p. 72.

Intrat în redacție: 22.IX.1989

brevete

PROCEDEU DE PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ A SUPRAFEȚELOR METALICE SAU SEMICONDUCTOARE

Brevet RO nr. 96 122

Procedeul conform invenției permite acoperirea suprafețelor cu 2—10 straturi succesive constituite din 5—75% dintr-o fază solidă, pigmentară și materiale de umplutură dispersate în 40—95% rășină epoxidică modificată cationic. Ambele faze sînt diluate cu o fază lichidă, formată din apă demineralizată, conținînd 1—15% solvenți miscibili cu apa, precum și agenți tensioactivi și agenți de complexare uzuali. Faza pigmentară conține 0,5—60% dintr-un pigment, ales dintre bioxid de titan, oxid roșu de fier, oxid negru de fier, negru de fum, pulberi metalice de argint, nichel sau crom, 1—98% dintr-un material de umplutură ales dintre aluminiu, carbonat de litiu, grafit, carbură de siliciu, trioxid de cupru, 0,2—10% dintr-un pigment anticorosiv, ales dintre cromat de stronțiu, silicat de plumb, carbonat de plumb, fosfat de zinc, procentele fiind în greutate și fiind raportate la faza solidă pigmentară.

Compoziția și procedeul de aplicare în straturi succesive a peliculelor anticorosive prin electrodepunere conform invenției, conduce la următoarele avantaje:

— permite vopsirea completă a unui obiect (grund, vopsea intermediară și finisare) prin procedeu de electrodepunere, asigurînd utilizarea, în proporție de peste 90% a materialului de vopsit și obținerea unor pelicule cu grosime uniformă, inclusiv pe muchii și colțuri, eliminînd operațiile de șlefuire;

— permite automatizarea și robotizarea completă a întregului ciclu de vopsire;

— reduce pericolul de incendiu și poluarea mediului ambiant.

Cerere de brevet nr. 125 247
Data înregistrării: 03.11.86
Data publicării: 19.12.88
Int. Cl.[4]: C 09 D 3/81

Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorosive, Lacuri și Vopsele, București
Titular: Întreprinderea de Lacuri și Vopsele „Policolor", București

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ

Structura și reactivitatea acizilor

Căldura de combustie și de formare a unor acizi fenilacrilici

C.Z.: 536.46:541.6

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea acizilor, se determină căldura de combustie și de formare a unor acizi fenilacrilici. Se constată din datele găsite, că structura moleculară are influență asupra căldurilor de formare a acizilor studiați.

In order to establish certain relations between the structure are the reactivity of the acids, the combustion and formation heats of some phenylacrylic acids have been determined. The obtained data have shown that the molecular structure influences the formation heat of the studied acids.

С целью установления соотношений между строением и реакционной способностью кислот определяют теплоту сгорания и образования некоторых фенилакриловых кислот. На основе найденных данных констатируют, что молекулярная структура оказывает влияние на теплоты образования изученных кислот.

Într-o serie de lucrări [1—4] s-a studiat comportarea în redacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili și amide α, β-nesaturate, constatîndu-se influența exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză și parametrilor de activare.

Într-o altă serie de lucrări [5—12], s-a constatat influența exercitată de către substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor, amidelor și acizilor α, β-nesaturați asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare. Rezultatele obținute au servit la studiul hidrolizei aminonitrililor secundari în formarea prebiotică a acizilor aminici.

În continuarea cercetărilor privind relațiile între structura [13] și reactivitatea compușilor organici, în această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute prin determinarea căldurilor de combustie și de formare la următorii acizi fenilacrilici (cinamici): acid fenilacrilic, acid *o*-nitrofenilacrilic, acid *m*-nitrofenilacrilic, acid *p*-nitrofenilacrilic, acid *o*-clorfenilacrilic, acid *m*-clorfenilacrilic, acid *p*-clorfenilacrilic, acid *p*-metoxifenilacrilic, acid 3,4-dioximetilenfenilacrilic, acid *p*-dimetilaminofenilacrilic, acid *o*-bromfenilacrilic și acid *o*-iodfenilacrilic.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică (tip Gallenkampf). Prin intermediul unui sistem de termistoare legate în serie cele două incinte ale aparatului sînt aduse tot timpul la aceeași temperatură. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom-nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm), la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,57 cal/°C prin efectuarea combustiei acidului benzoic [14].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant ΔcU° a fost făcută prin utilizarea relației:

$$\Delta cU^0 = C\,\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

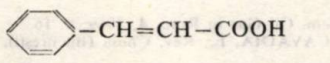
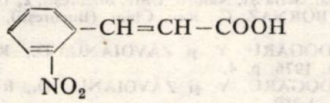
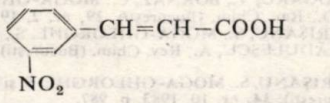
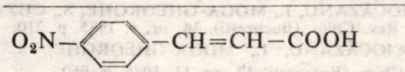
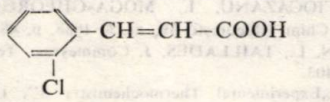
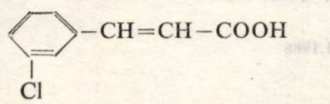
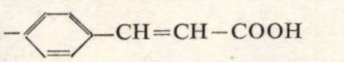
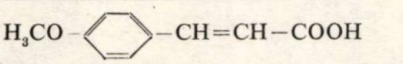
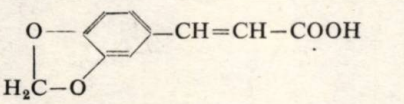
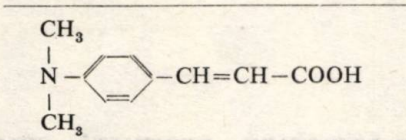
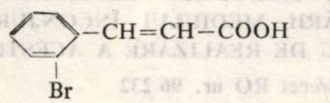
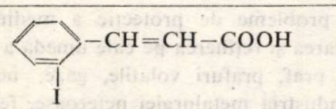
C este capacitatea calorică a sistemului, cal/°C;
Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;
Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom-nichel, cal;
ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [14].

Căldura de combustie la presiune constantă (ΔcH^0) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant (ΔcU^0) avîndu-se în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. ION CIOCĂZANU și dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM—București. Institutul de Pesticide.

Tabelul 1

Acidul	Formula brută	$-\Delta eH°$, kcal/mol	$\Delta fH°$, kcal/mol
	$C_9H_8O_2$	1041,9	−77,75
	$C_9H_7NO_4$	994,7	−90,80
	$C_9H_7NO_4$	997,0	−88,50
	$C_9H_7NO_4$	991,1	−94,4
	$C_9H_7ClO_2$	1004,6	−68,85
	$C_9H_7ClO_2$	1002,5	−70,95
	$C_9H_7ClO_2$	999,7	−73,75
	$C_{10}H_{10}O_3$	1165,9	−116,1
	$C_{10}H_8O_4$	1068,9	−144,8
	$C_{11}H_{13}NO_2$	1387,3	−92,5
	$C_9H_7BrO_2$	987,1	−72,95
	$C_9H_7IO_2$	975,3	−69,85

Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa de combustie (ΔcH^0) potrivit legii lui Hess, folosind relaţia:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2} \cdot \Delta fH^0_{H_2O(l)} \frac{x}{2} \Delta fH^0_{HX}$$

unde:

$\Delta fH^0_{CO_2}$, $\Delta fH^0_{H_2O(l)}$ şi ΔfH^0_{HX}

sînt căldurile de formare cunoscute [14] ale dioxidului de carbon, apei şi acidului halogenat obţinut.

Căldurile-standard de combustie şi de formare ale substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Discutarea rezultatelor

Din datele consemnate în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţă respectivă conţine legături puternice, deci are o stabilitate mare. Examinînd, în general, aceste date, se remarcă că introducerea grupării

nitro în poziţiile orto şi para, în care se manifestă simultan efectele electronice — I şi — E, are loc o destabilizare a moleculei acidului *o*-nitrofenilacrilic şi *p*-nitrofenilacrilic, aceşti acizi avînd o căldură de formare mai mare decît cea a acidului de referinţă (acidul fenilacrilic). În cazul derivatului care conţine grupa nitro în poziţia meta, se manifestă numai efectul — I, fapt care determină o căldură de formare mai mică comparativ cu acizii *o*- şi *p*-nitrofenilacrilici. Căldurile de formare ale acizilor clorfenilacrilici sînt mai mici decît cele ale acizilor nitrofenilacrilici, datorită, probabil, antagonismului dintre efectele — I şi + E. În cazul acizilor fenilacrilici care conţin în poziţia para substituenţi respingători de electroni, cel mai eficace este dimetilamino, apoi metoxi şi, în final, 3,4-dioximetilenul, care stabilizează molecula acidului derivat de la fenilacrilic fapt confirmat de valorile scăzute pentru căldura de formare. În cazul termenilor cu brom şi iod aflaţi în poziţiile orto, acidul *o*-iodfenilacrilic prezintă o căldură de formare mai mare decît acidul *o*-bromfenilacrilic, ca o consecinţă a faptului că, în seria aromatică, halogenii acţionează în sens invers faţă de seria alifatică (efectul + E scade de la brom la iod).

În concluzie au fost puse în evidenţă influenţele exercitate de către efectele electronice ale diverşilor substituenţi asupra stabilităţii moleculare.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D. Chem. Oil Gas in Rom. **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D. şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, nr. 2, 1971, p. 129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria Şt. Naturii, Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183.
4. ZĂVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, nr. 1, 1976, p. 4.
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim. **22**, 1977, p. 1 369.
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 2, 1978, p. 114.
8. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 5., 1982, p. 432.
9. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S. MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, nr. 10, 1983, p. 987.
10. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 6, 1985, p. 210.
11. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti) **37**, nr. 11, 1986, p. 960.
12. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti) **39**, nr. 6, 1988, p. 487.
13. BEJAUD, N., MION, L., TAILLADES, J. Commeyras., Tetrahedron, 31, nr. 5, 1975, p. 403.
14. ROSSIN,, F., D. „Experimental Thermochemistry 3". Interscience Publishers Inc., New York, 1956.

Intrat în redacţie: 24.XII.1988

brevete

PROCEDEU PENTRU OBŢINEREA TRIACETONAMINEI

Brevet RO nr. 97 674

Procedeul, conform invenţiei, pentru obţinerea triacetonaminei din acetonă şi amoniac gaz, în prezenţă de catalizatori acizi de tip schimbători de ioni puternic acizi, de exemplu polimeri cu grupe sulfonice ca Vionit CS-3, silicaţi de aluminiu de tip zeolit acid, mordenit, erionit sau alţi catalizatori heterogeni a căror aciditate este suficient de mare pentru a cataliza reacţia, are loc astfel încît reacţia de condensare între acetonă şi amoniac în exces să se efectueze în condiţii de temperatură şi presiuni mai mici în comparaţie cu procedeele cunoscute. Triacetonamina se izolează din soluţia decantată sau sifonată de pe catalizator prin distilare fracţionată.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— permite o operare simplă, catalizatorul rămas în autoclavă putînd fi refolosit la o nouă şarjă;

— conduce la amestecuri de reacţie cu o compoziţie mai convenabilă pentru recuperarea prin distilare a acetonei nereacţionate şi a produşilor ei de condensare (care se recirculă) şi a produsului util.

Cerere de brevet nr. 128 777
Data înregistrării: 26.06.87
Data publicării: 08.07.89
Int. Cl.[4]: C 07 D 211/74

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic, Piteşti

COMPOZIŢIE DE UMECTARE, DESTINATĂ COMBATERII POLUĂRII MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR ŞI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA

Brecet RO nr. 96 232

Invenţia rezolvă probleme de protecţie a mediului înconjurător prin captarea şi reţinerea pe cale umedă a noxelor industriale date de praf, prafuri volatile, gaze, negru de fum rezultate din industria metalurgiei neferoase, feroase şi chimice. Se realizează o compoziţie chimică cu efect sinergetic pozitiv, într-un procedeu de obţinere accesibil, utilizînd materii prime nepoluate.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— produsul nu este toxic şi nici inflamabil, avînd un miros aromatic plăcut;

— compoziţia de umectare are o stabilitate ridicată la contactul îndelungat cu toate felurile de gaze şi prafuri volatile rezultate din metalurgia neferoasă şi feroasă: SO_2; SO_3; Zn; Pb etc.

Cerere de brevet nr. 129 550
Data înregistrării: 24.08.87
Data publicării: 28.01.89
Int. Cl.[4]: C 09 K 3/22

Solicitant şi titular: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Minereuri Neferoase, Baia Mare

VICHENTIE IOVIȚĂ
SEVER ȘERBAN
RODICA MĂNĂILĂ
LEONA NISTOR
MIHAI VELTER-ȘTEFĂNESCU
VALENTIN TEODORESCU

Obținerea V_2O_5 sub formă plachetară, folosit în reacția de oxidare a *o*-xilenului la anhidrida ftalică

C.Z.: 66.097.3:66.094.37:547.534.2

Se prezintă condițiile de obținere a V_2O_5 sub formă plachetară și dependența proprietăților fizico-structurale de parametrii tehnologici de preparare. Morfologia și structura au fost investigate prin microscopie electronică (M.E.), difracație de raze X (Bx) și rezonanță electronică de spin (RES). M.E. a pus în evidență o morfologie de plachete subțiri. Prin Bx s-a determinat gradul de plachetaritate al V_2O_5. RES a pus în evidență conținutul de ioni V^{+4}.

The obtaining conditions of V_2O_5 in the form of small plates and the dependence of their structural-physical properties on the preparation technologies are presented. The morphology and structure were investigated by electron microscopy (EM), X-ray diffraction (Rx) and electron spin resonance (ESR). ME emphasized the morphology of the thin plates. By Rx the plate forming degree of the V_2O_5 has been determined. ESR emphasized the V^{+4} ion content.

Описаны условия получения V_2O_5 в пластинчатой форме и зависимость физико-структурных свойств от технологических параметров приготовления. Морфология и структура изучалась при помощи электронной микроскопии (ME), дифракции рентгеновских лугей (R_x) и парамагнитного резонанса (RES). М. Е. вылявила тонкопластингатую морфологию. При помощи R_x была определена степень пластинчатости V_2O_5. RES вылявил содержание ионов V^{+4}.

În studiile care s-au întreprins asupra mecanismului oxidării, pe oxid de vanadiu, s-a considerat că centrii activi sînt speciile $V^{5+} = O$; unii autori consideră că legăturile V = O se află pe fața [010] a V_2O_5. Gasior și colaboratorii [1] au studiat influența morfologiei granulei de V_2O_5 asupra activității și selectivității la oxidarea *o*-xilenului la anhidridă ftalică. S-a găsit că selectivitatea în anhidridă ftalică se poate corela cu contribuția relativă a planelor [010] și, mai ales, cu cantitatea de legături V = O de la suprafața exterioară. În felul acesta se poate spune că centrii de oxidare selectivă a *o*-xilenului la anhidridă ftalică sînt planele [010] ale V_2O_5 iar cei de oxidare totală sînt planele [101] perpendiculare pe [010].

Ziolkowski și colaboratorii [2] au introdus un factor morfologic, și anume raportul intensității reflexiei razelor X pe planele [101] și [010], notat cu $f = I[101]/I[010]$. Acest factor reprezintă o măsură semicantitativă a contribuției celor două plane la suprafața externă a granulei de V_2O_5. De pe planele [010], V_2O_5 se reduce la VO_2 transformîndu-se în V_6O_{13}. Acest oxid este singura fază găsită în domeniul V_2O_5—VO_2.

În procesul de oxidare, unul dintre factorii cei mai importanți, care determină proprietățile catalitice, este ușurința cu care se schimbă oxigenul între faza gazoasă și sistemul V_2O_5—V_6O_{13}.

Ținînd seama de considerentele prezentate, s-a încercat obținerea V_2O_5 sub formă plachetară cu planul cristalografic [010] bine dezvoltat.

1. Date experimentale

Pentru obținerea V_2O_5 sub formă plachetară, s-a utilizat tehnica de precipitare. Din soluția de oxalat de vanadil cu concentrația de 7,5%, s-a precipitat V_2O_5 cu soluție de amoniac 25% pînă la un pH = 10,5 ÷ 11 la sfîrșitul precipitării, temperatura la care are loc precipitarea este de 90—100°C, suspensia de V_2O_5 se filtrează.

Pentru obținerea V_2O_5 sub formă plachetară s-au modificat următorii parametri:

a. Timpul de precipitare:
   — precipitare rapidă;
   — timp de precipitare 15 min.
b. Modul de maturare:
   — maturare în soluție;
   — maturarea precipitatului după filtrare.

Ing. VICHENTIE IOVIȚĂ, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării—Ploiești.
Ing. SEVER ȘERBAN, Institutul Central de Chimie—București.
Dr. fiz. RODICA MĂNĂILĂ, dr. fiz. LEONA NISTOR, dr. fiz. MIHAI VELTER-ȘTEFĂNESCU și fiz. VALENTIN TEODORESCU, Institutul de Fizică și Tehnologia Materialelor — București.

c. Timpul de maturare:

— maturarea precipitatului după filtrare, timp de 24, 48 şi 96 h.

După maturare, precipitatul s-a uscat la temperatura de 100—110°C.

După uscare precipitatul s-a calcinat la 500 600 şi 700°C.

În tabelul 1 sînt prezentate probele obţinute prin modificarea timpului de precipitare, a modului de maturare şi a temperaturii de calcinare.

Numărul curent din tabelul 1 va fi folosit pentru prezentarea probelor în analizele de structură.

Probele obţinute prin tehnologia prezentată au fost supuse analizelor de structură cu difracţie de raze X, microscopie electronică şi RES.

2. Rezultate şi discuţii

Analiza prin difracţie cu raze X

Probele enumerate în tabelul 1 au fost supuse analizei de structură, prin difracţie cu raze X. Dintre probele analizate prezintă interes cele cu caracter plachetar foarte bun.

Tabelul 1

PROBELE OBŢINUTE PRIN PRECIPITAREA V_2O_5

Nr. crt.	Proba	Nr. crt.	Proba
1	V II.4.C5	24	V IV B M2C5
2	V I.2.C5	25	V III A M C5
3	V II.4.C5	26	V III B2M1C5
4	V II.1.C5	27	V III A M1C5
5	V I.1.C5	28	V IV A M2C5
6	V II.2.C5	29	V III B2M2C6
7	V II.1.C6	30	V IV B M1C6
8	V II.2.C6	31	V IV A M1C6
9	V I.2.C6	32	V IV B M2C6
10	V II.4.C6	33	V III A M2C6
11	V I.1.C6	34	V III B2M1C6
12	V I.4.C6	35	V III A M1C6
13	V I.2.C7	36	V IV A M2C6
14	V I. 1.C7	37	V III B2M2C7
15	V II.4.C7	38	V IV B M1C7
16	V II.2.C7	39	V IV A M1C7
17	V I.4.C7	40	V IV B M2C7
18	V II.1.C7	41	V III A M2C7
19	V O C7	42	V III B2M1C7
20	VN C7	43	V III A M1C7
21	V III B2M2C5	44	V IV A M2C7
22	V IV B M1C5	45	V III B2M2C6K
23	V IV A M1C5	46	V III B2M2C6W

Probele reprezentative de la fiecare temperatură de calcinare (500, 600, 700°C) vor fi selectate pentru a fi supuse şi analizelor de structură prin RES şi microscopie electronică.

Studiul prin difracţie de raze X al celor 46 de probe de V_2O_5 a urmărit determinarea gradului de orientare a cristalitelor de V_2O_5 în raport cu planul suportului de TiO_2 (anatas). Planul care se orientează este planul cristalografic [001].

Metoda de analiză se bazează pe faptul că preparatul de difracţie se realizează presînd pulberea într-o ramă plată. Un cristalit plachetar existent se va orienta mai uşor în planul suportului (de anatas) decît unul de formă neregulată.

Gradul de orientare, determinat prin difracţie este o măsură a gradului de plachetaritate a cristalitelor de V_2O_5.

Gradul de orientare a fost caracterizat prin raportul, între două înălţimi, al intensităţilor radiaţiei X de difracţie, alese astfel:

— intensitatea liniei de difracţie de la numărător este [001] deoarece difractometrul este accesibil numai la plane paralele cu suportul (anatas); o bună orientare a planelor cristalografice va contribui la creşterea intensităţii acestor linii de difracţie de raze X. (În figura 1 este prezentată celula elementară de V_2O_5).

În figurile 2 şi 3 se prezintă toate probele din tabelul 1. Pe abscisă se reprezintă intensitatea liniilor raportului dintre planul cristalografic [101] sau [001] la numărător, iar la numitor, planul cristalografic [400] care se comportă invers faţă de [001]; intensitatea scade la orientare puternică. Practic, în figura 2, sînt reprezentate, pe abscisă, rapoartele de intensitate $I[001]/I[400]$, $I[101]/I[400]$ şi $I[002]/I[400]$, în funcţie de numărul probei (de la 1 la 46 pe ordonată), pentru temperaturile de 500 şi 600°C iar în figura 3, s-a reprezentat raportul de intensitate $I[002]/I[400]$ în funcţie de numărul probei, la temperatura de 700°C (rapoartele $I[001]/I[400]$ şi $I[101/I[400]$ avînd intensităţi prea puternice la temperatura de 700°C nu s-au reprezentat, nefiind utile la această temperatură).

Din tabelul 2 se observă că probele calcinate la 500°C nu sînt plachetare, rapoartele liniilor fiind numai uşor peste nivelul statistic (nivelul statistic reprezentînd raportul aşteptat în cazul unei orientări întîmplătoare a planelor cristalografice).

— Probele calcinate la 600°C sînt bine orientate în seria 1—12 şi 29—36. În zona probelor 29—36

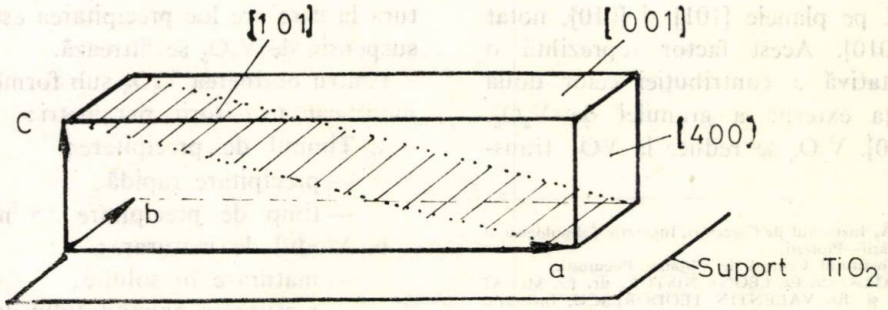


Fig. 1. Celula elementară a V_2O_5 — orientată cu (001) paralel cu suportul.

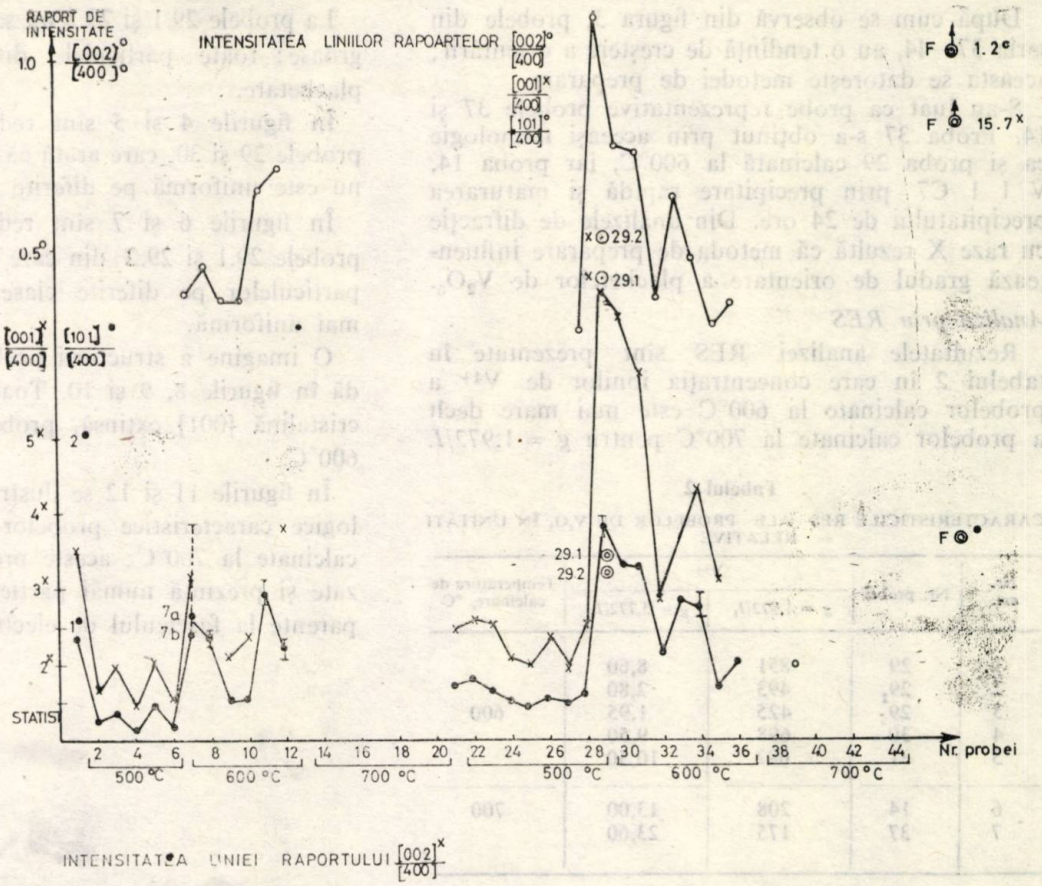


Fig. 2.

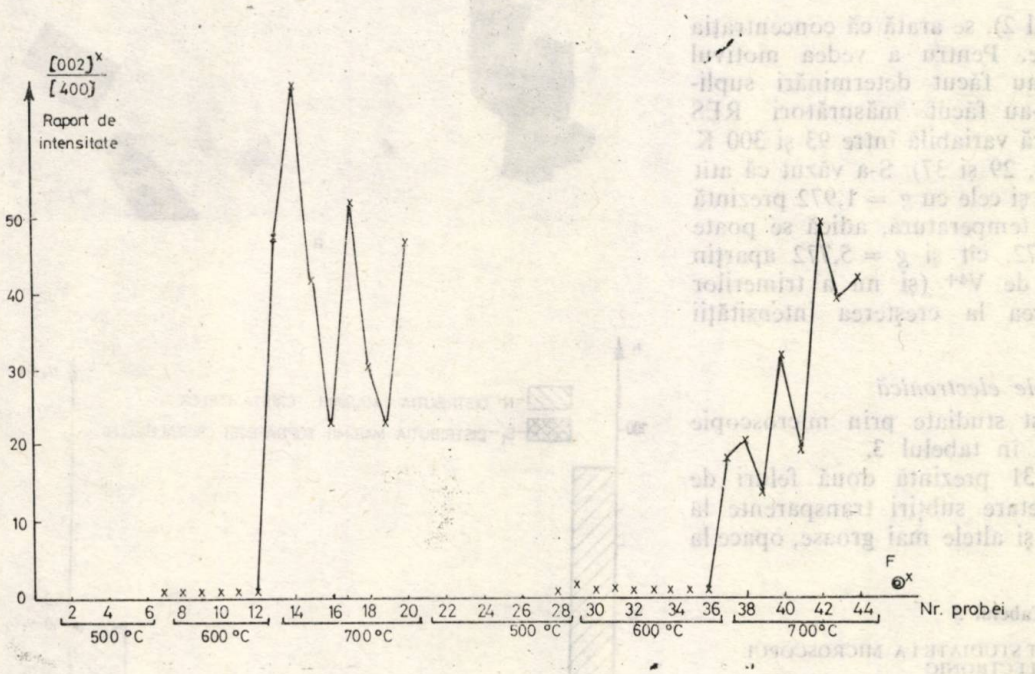


Fig. 3.

există orientarea cea mai bună cu descreştere la sfîrşitul seriei; aceasta se observă din cele trei rapoarte de intensitate. În seria 1—12, care are o orientare mai slabă, se observă o tendinţă de creştere la sfîrşitul seriei. Aceste fluctuaţii se datoresc tehnologiei de preparare, de aceea se remarcă probele 29—30 (proba 29: V III B2M2C6, cu precipitare rapidă, maturare în soluţie de 24 h, maturarea precipitatului de 96 h; proba 30: V IV BM1 C6 precipitare 15 min, maturare în soluţie de 48 h, maturarea precipitatului de 48 h).

Probele 29.1 şi 29.2 sînt la fel ca şi proba 29, diferind doar prin diagrama de calcinare, care duce la schimbarea gradului de orientare.

Probele calcinate la 700°C au fluctuaţii mari în privinţa gradului de orientare, ele avînd un grad de orientare mult mai mare decît cele de la 600°C.

După cum se observă din figura 3, probele din seria 37—44, au o tendință de creștere a orientării; aceasta se datorește metodei de preparare.

S-au luat ca probe reprezentative probele 37 și 14. Proba 37 s-a obținut prin aceeași tehnologie ca și proba 29 calcinată la 600°C, iar proba 14, V I 1 C7 prin precipitare rapidă și maturarea precipitatului de 24 ore. Din analizele de difracție cu raze X rezultă că metoda de preparare influențează gradul de orientare a plachetelor de V_2O_5.

Analiza prin RES

Rezultatele analizei RES sînt prezentate în tabelul 2 în care concentrația ionilor de V^{4+} a probelor calcinate la 600°C este mai mare decît a probelor calcinate la 700°C pentru $g = 1{,}972/I$.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE RES ALE PROBELOR DE V_2O_5 ÎN UNITĂȚI RELATIVE

Nr. crt.	Nr. probei	V^{4+}		Temperatura de calcinare, °C
		$g = 1{,}972/I_1$	$g = 5{,}772/I_2$	
1	29	851	8,60	
2	29_1	493	2,80	
3	29_2	425	1,95	600
4	30	698	9,50	
5	31	682	10,50	
6	14	208	13,00	700
7	37	175	23,60	

La $g = 5{,}772$ (tabelul 2), se arată că concentrația ionilor de V^{4+} crește. Pentru a vedea motivul acestei comportări, s-au făcut determinări suplimentare, și anume, s-au făcut măsurători RES în regim de temperatură variabilă între 93 și 300 K la cîteva din probe (14, 29 și 37). S-a văzut că atît liniile cu $g = 5{,}772$, cît și cele cu $g = 1{,}972$ prezintă aceeași dependență de temperatură, adică se poate spune că atît $g = 1{,}972$, cît și $g = 5{,}772$ aparțin determinărilor ionilor de V^{4+} (și nu a trimerilor de V^{4+} care conducea la creșterea intensității liniilor $g = 5{,}772$).

Analiză prin microscopie electronică

Probele care au fost studiate prin microscopie electronică sînt redate în tabelul 3.

Probele 29, 30 și 31 prezintă două feluri de particule, unele plachetare subțiri transparente la fasciculul de electroni și altele mai groase, opace la fasciculul de electroni.

Tabelul 3

PROBELE CARE AU FOST STUDIATE LA MICROSCOPUL ELECTRONIC

Nr. crt.	Proba	Temperatura, °C
1	29	600
2	29_1	600
3	29_2	600
4	30	600
5	31	600
6	14	700
7	37	700

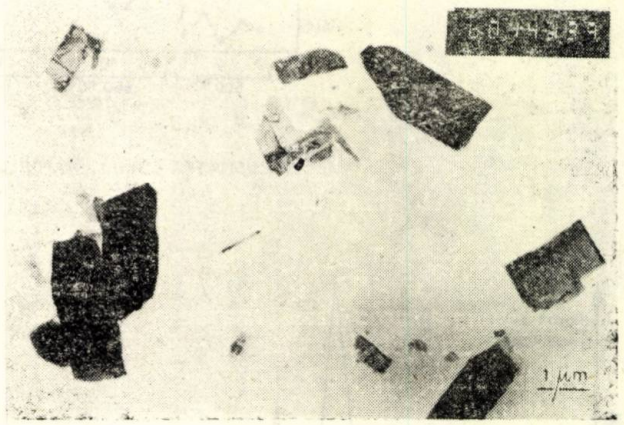
La probele 29.1 și 29.2 nu se mai găsesc particule groase; toate particulele din aceste probe sînt plachetare.

În figurile 4 și 5 sînt redate imaginile pentru probele 29 și 30, care arată că repartiția particulelor nu este uniformă pe diferite clase de dimensiuni.

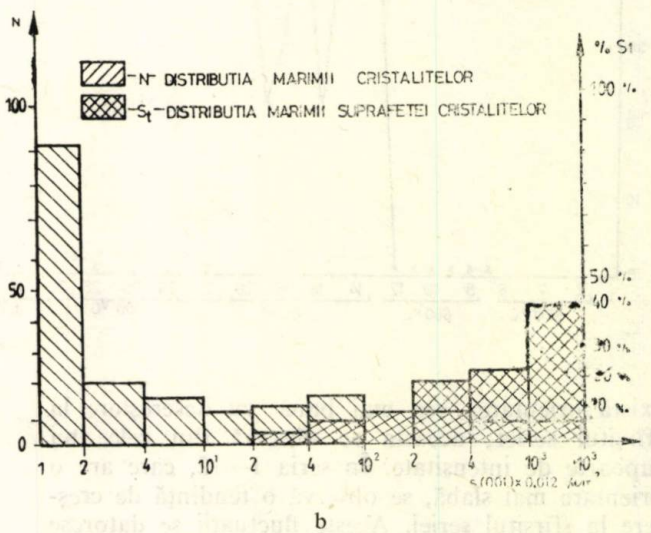
În figurile 6 și 7 sînt redate imaginile pentru probele 29.1 și 29.2 din care reiese că repartizarea particulelor pe diferite clase de dimensiuni este mai uniformă.

O imagine a structurii probelor 29, 30 și 31 se dă în figurile 8, 9 și 10. Toate particulele au fața cristalină [001] extinsă, probele fiind calcinate la 600°C.

În figurile 11 și 12 se ilustrează aspectele morfologice caracteristice probelor 14 și 37, care sînt calcinate la 700°C; aceste probe sînt bine cristalizate și prezintă numai particule plachetare (transparente la fasciculul de electroni).



a



b

Fig. 4: *a* — Imaginea probei 29. *b* — Distribuția mărimii cristalelor și a suprafeței cristalelor de V_2O_5:
N tot = 197 particule, din care 13,2% groase; *S* tot = 280 μ m²; *S* cristalit = 1,42 μm²/cristalit.

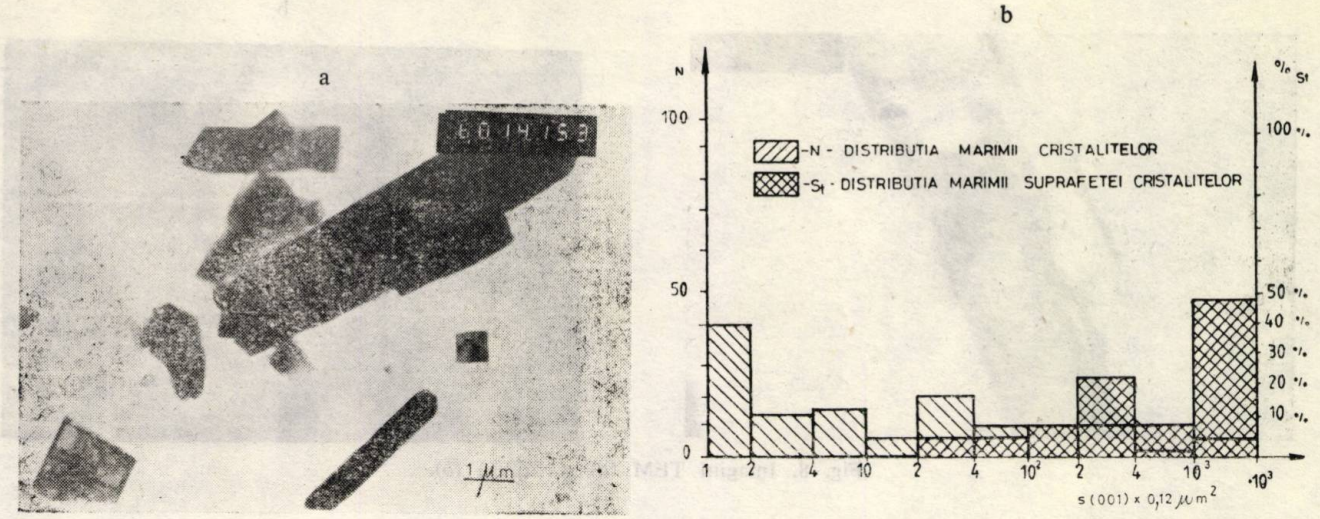


Fig. 5: *a* — Imaginea probei 30. *b* — Distribuţia mărimii cristalelor şi distribuţia suprafeţei cristalelor de V_2O_5:
N tot = 132 particule, din care 24,2% groase; *S* tot = 246 µm²; *S* cristalit = 1,88 µm²/cristalit.

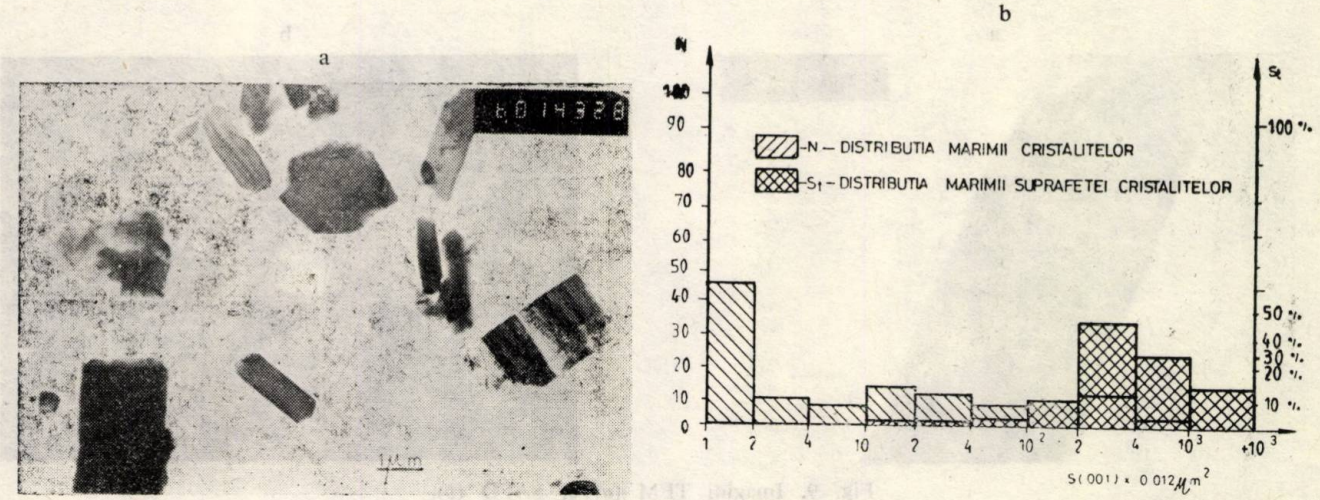


Fig. 6: *a* — Imaginea probei 29.1. *b* — Distribuţia mărimii cristalelor şi distribuţia suprafeţei cristalelor de V_2O_5:
N tot = 124 particule; *S* tot = 192 µm²; *S* cristalit = 1,55 µm²/cristalit

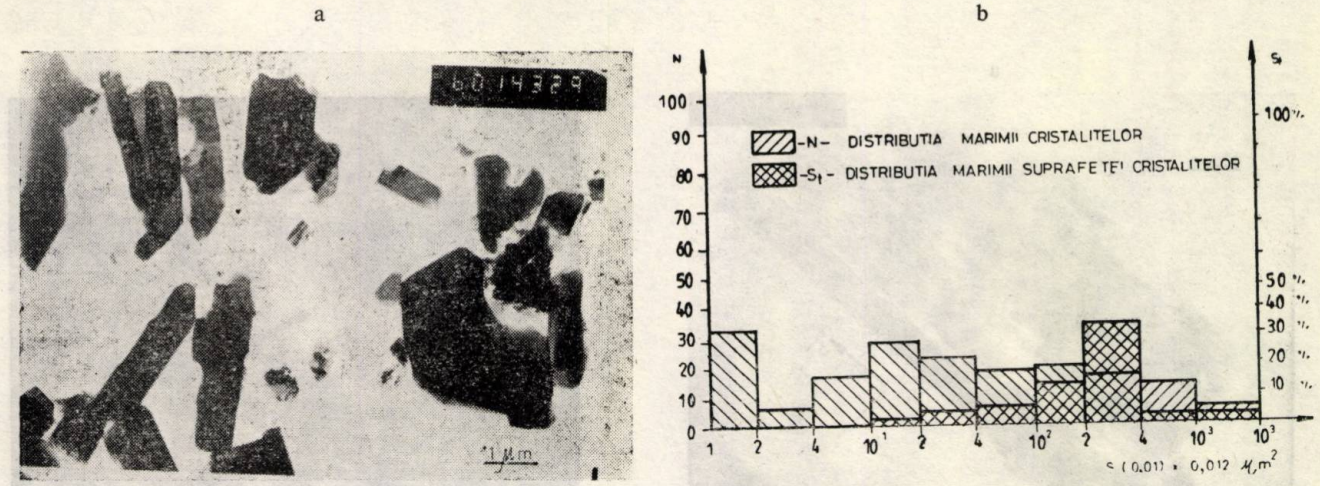
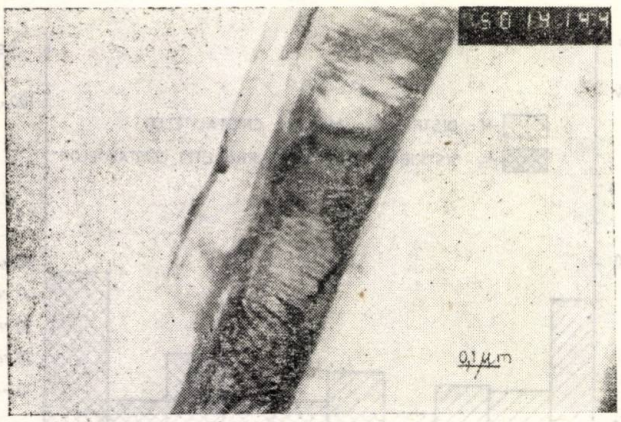


Fig. 7: *a* — Imaginea probei 29.2. *b* — Distribuţia mărimii cristalelor şi distribuţia suprafeţei cristalelor de V_2O_5:
N tot = 155 particule; *S* tot = 274 µm²; *S* cristalit = 1,77 µm²/cristalit.

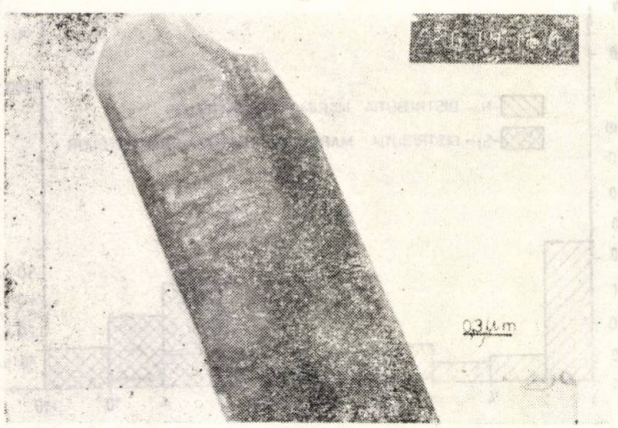
a



b

Fig. 8. Imagini TEM (*a*) şi SEAM (*b*).

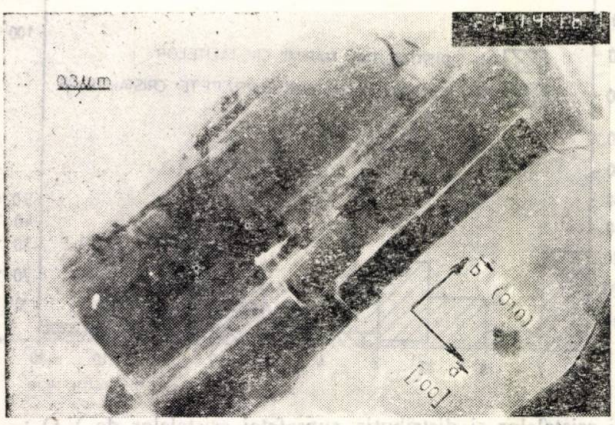
a



b

Fig. 9. Imagini TEM (*a*) şi SAED (*b*).

a



b

Fig. 10 Imagini TEM (*a*) şi SAED (*b*).

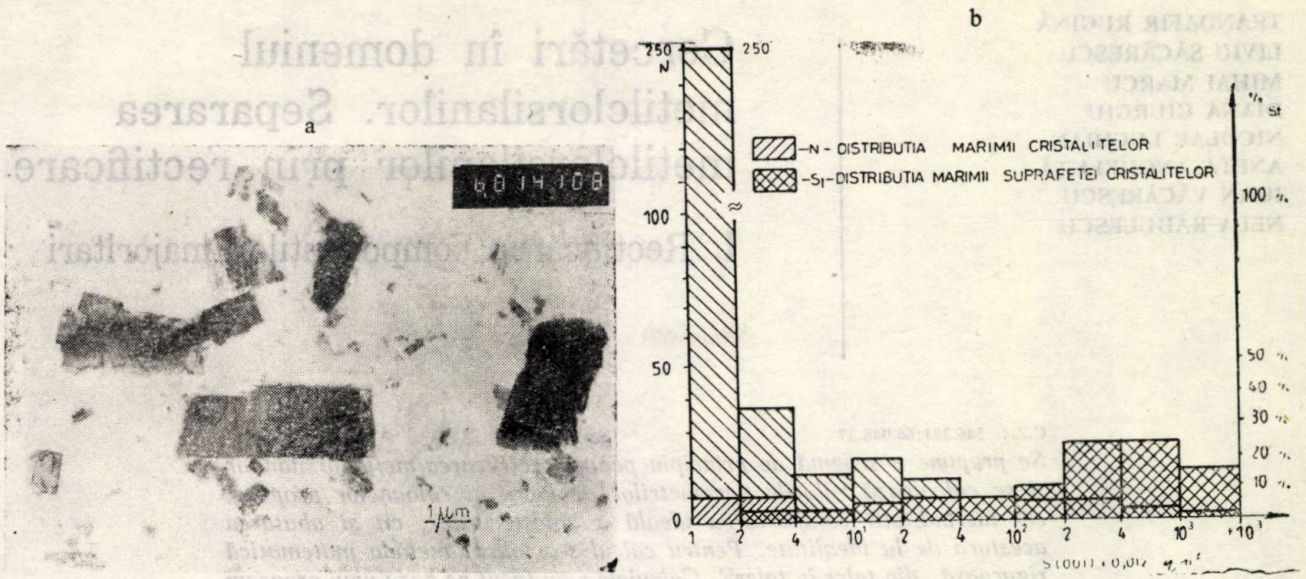


Fig. 11: *a* — Imaginea probei 14. *b* — Distribuţia mărimii cristalelor şi distribuţia suprafeţei cristalelor de V_2O_5: *N* tot = 361 particule; *N* tot = 142 µm²; *S* cristalit = 0,59 µm²/cristalit.

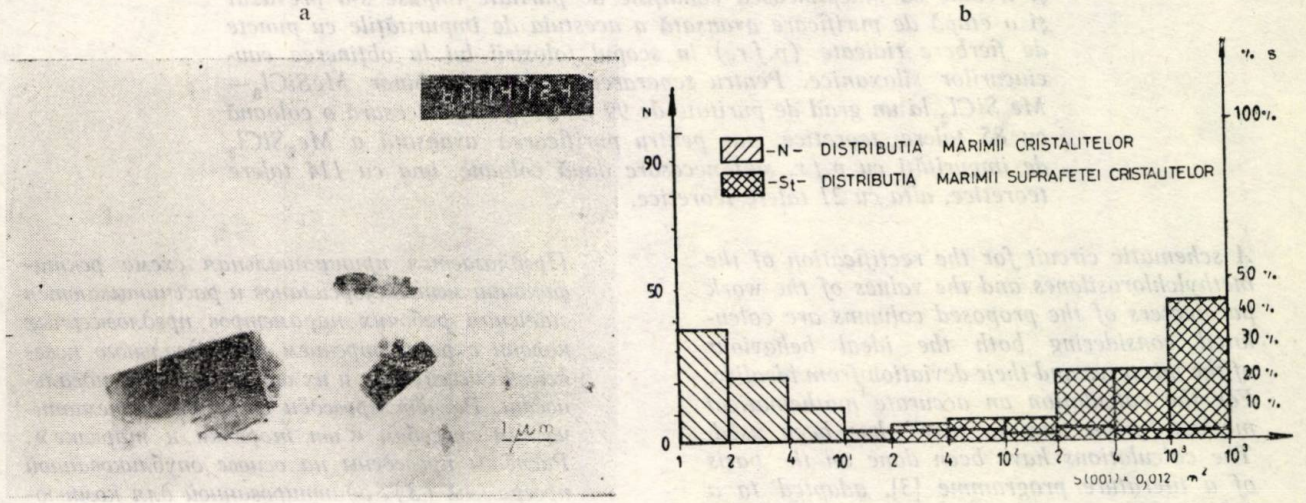


Fig. 12: *a* — Imaginea probei 37. *b* — Distribuţia mărimii cristalelor şi distribuţia suprafeţei cristalelor de V_2O_5: *N* tot = 92 particule; *S* tot = 113 µm²; *S* cristalit = 1,23 µm²/cristalit.

Concluzii

a. Prin procesul tehnologic de preparare folosit, s-au putut obţine plachete de V_2O_5 cu faţa cristalină [001] extinsă.

b. La temperatura de 600°C sînt necesare atît maturarea în soluţie, cît şi maturarea precipitatului după filtrare.

c. La temperatura de 700°C este suficientă numai maturarea precipitatului.

Bibliografie

1. GASIOR, M. ş.a., Buletin de L'Academie Polonaise des Sciences, XXVII, nr. 11, 1979.
2. ZIOLKOWSKI, J. ş.a., J. Catal., 81, 1983, p. 289

Intrat în redacţie: 8.VI.1989

TRANDAFIR RUGINĂ
LIVIU SĂCĂRESCU
MIHAI MARCU
DIANA GIURGIU
NICOLAE LUCHIAN
ANETA ANGHELUȚĂ
IOAN VĂCĂRESCU
NELA RĂDULESCU

Cercetări în domeniul metilclorsilanilor. Separarea metilclorsilanilor prin rectificare

I. Rectificarea componenților majoritari

C.Z.: 546.281:66.048.37

Se propune o schemă de principiu pentru rectificarea metilclorsilanilor și se calculează valorile parametrilor de lucru ai coloanelor propuse, considerînd atît comportarea ideală a amestecurilor, cît și abatarea acestora de la idealitate. Pentru calcul s-a folosit metoda matematică riguroasă „din taler în taler". Calculele s-au făcut pe baza unui program preluat din literatură [3], adaptat pe un calculator PRAE-M. Deoarece Me_2SiCl_2 este componentul de bază pentru o serie de produse siliconice și trebuie să îndeplinească condițiile de puritate impuse s-a prevăzut și o etapă de purificare avansată a acestuia de impuritățile cu puncte de fierbere ridicate (p.f.r.) în scopul folosirii lui la obținerea cauciucurilor siloxanice. Pentru separarea amestecului binar $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2 la un grad de puritate de 99 moli % este necesară o coloană cu 85 talere teoretice, iar pentru purificarea avansată a Me_2SiCl_2 de impurități cu p.f.r. sînt necesare două coloane, una cu 114 talere teoretice, alta cu 21 talere teoretice.

A schematic circuit for the rectification of the methylchlorosilanes and the values of the work parameters of the proposed columns are calculated considering both the ideal behaviour of the mixtures and their deviation from ideality. For the calculation an accurate mathematical method "from tray to tray" has been used. The calculations have been done on the basis of a literature programme [3], adapted to a PRAE-M computer. Because the Me_2SiCl_2 is a basic component of a series of silicone products and has to respond to the imposed conditions of purity, an advanced purification stage has been established for the removal of the high boiling impurities in order to use this component to the obtaining of siloxane rubbers. For the separation of the binary $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2 mixture with a 99 mole % purity, a column with 85 theoretical trays is necessary, and for the advanced purification of the Me_2SiCl_2 two columns one with 114 theoretical trays and the other with 21 theoretical trays are necessary.

Предлагается принципиальная схема ректификации метилхлорсиланов и рассчитываются значения рабочих параметров предложенных колонн с рассмотрением как идеального поведения смесей, так и их отклонения от идеальности. Расчёт проведён строгим математическим способом «от тарелки к тарелке». Расчёты проведены на основе опубликованной программы (3), адаптированной для компьютера PRAE-M. Поскольку Me_2SiCl_2 является основным компонентом ряда силиконовых продуктов и должен удовлетворять заданные условия по степени чистоты, предусмотрена и стадия его особой очистки от высококипящих примесей (p.f.r) с целью его использования для получения силоксановых каучуков. Для разделения бинарной смеси $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2 до степени чистоты равной 99 моль % необходима колонна с 85-ю теоретическими тарелками, а для особой очистки Me_2SiCl_2 от примесей p.f.r. необходимы две колонны, одна со 114-ю и вторая с 21-й теоретической тарелкой.

În urma reacției dintre clorura de metil (MeCl) și siliciu în prezență de cupru drept catalizator și promotori rezultă un amestec brut de produși de reacție a cărui compoziție variază în funcție de parametrii de lucru ai reactorului (temperatură, timp de contact, presiune) precum și de compoziția „masei de contact" și modul de preparare a acesteia. Compoziția amestecului „prelucrat" este prezentată în tabelul 1, iar constantele fizico-chimice ce caracterizează compușii respectivi sînt date în tabelul 2.

Se poate observa din tabelul 1 că MeCl, $MeSiCl_3$ și Me_2SiCl_2 sînt componenți majoritari în amestec, ceilalți clorsilani reprezentînd doar 3,5%.

Chim. TRANDAFIR RUGINĂ, ing. LIVIU SĂCĂRESCU, dr. ing. MIHAI MARCU dr. chim. DIANA GIURGIU și chim. NICOLAE LUCHIAN, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"—Iași.
Ing. ANETA ANGHELUȚĂ, ing. IOAN VĂCĂRESCU și ing. NELA RĂDULESCU, ICECHIM—București. Secția de Cercetări—Borzești.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA INIȚIALĂ A AMESTECULUI BRUT DE MONOMERI

Nr. de ordine	Componentul	Temperatură de fierbere, °C	Concentrația gravimetrică, %	Masa moleculară	Nr. moli
I	MeCl	23,7	14,73	50,5	0,2917
II	$HSiCl_3$	31,8	0,03	135,6	0,0002
III	Me_2HSiCl	35,0	0,2	94,6	0,0021
IV	$MeHSiCl_2$	40,9	0,21	115,04	0,0018
V	$SiCl_4$	57,3	1,29	169,9	0,0076
VI	Me_3SiCl	57,6	0,53	108,64	0,0049
VII	$MeSiCl_3$	66,4	23,11	149,48	0,1546
VIII	Me_2SiCl_2	70,5	58,66	129,06	0,4545
IX	Me_6Si_2O	81,5	1,24	152,2	0,0081

b. *Separarea componenților cu puncte de fierbere ridicate (p.f.r.)*

Produșii de blaz din coloana *7*, se supun separării în coloana *8*. Ca produși cu p.f.r., X au fost identificați produși silicoorganici la care gruparea metil (Me) este înlocuită cu grupări etil, propil și compuși siliconici rezultați ca urmare a hidrolizei parțiale a monomerilor în contact cu umiditatea accidentală din sistem [6]. Ca reprezentant al acestor compuși s-a luat în calcul hexametildisiloxanul Me_6Si_2O. La vîrful coloanei vor separa componenții (II) — (VIII), iar în blaz amestecul de componenți cu p.f.r. (IX) — (X). Valorile parametrilor calculați sînt date în tabelul 4.

Tabelul 2

CONSTANTE FIZICO-CHIMICE FOLOSITE ÎN CALCUL [4, 7]

Component	Date critice			Factor acentric	Constante Antoine			Volum referință	Factor exponențial	Coeficient Tsonopoulus	
	P_C	T_C	V_C		A	B	C			a	b
MeCl	66	416,25	146,97	0,0539	4,1132	902,4	−29,55	157,447	0,21786	0	0
$HSiCl_3$	41,2	495	254	0,0682	4,2102	1170	−27,15	272,619	0,219	0	0
Me_2HSiCl	36,5	495,48	266	0,0639	4,7352	1458	0	331,253	0,220	0	0
$MeHSiCl_2$	39,25	508,1	260	0,0593	4,1672	1179	−31,15	293,938	0,2195		0
$SiCl_4$	36,8	506,75	305,46	0,2529	4,0922	1200	−37,15	340,453	0,2095	0	0
Me_3SiCl	30,87	502,19	323,46	0,2197	4,0702	1191	−38,15	370,824	0,211	0	0
$MeSiCl_3$	34,55	518,96	311,46	0,2387	3,9912	1167	−47,15	350,219	0,210	0	0
Me_2SiCl_2	33,99	523,48	317,46	0,2407	4,2622	1328	−32,15	361,979	0,2095	0	0
Me_6Si_2O	21,73	530,61	737,91	0,3614	3,8952	1203	−64,73	371,466	0,203	0	0
CH_3CN	47,7	480,45	170,8	0,944	4,2418	1315,2	−43,15	174,96	0,28571	−0,413	−0,0549

În afara clorsilanilor rezultați din reacție, în amestec se regăsește și o parte din clorura de metil nereacționată care trebuie eliminată din amestec în scopul reintroducerii în circuitul de fabricație.

Pe baza indicațiilor din literatură [1] și a rezultatelor obținute prin calcul, ținînd seama și de comportarea reală a amestecului multicomponent s-a conceput o schemă de distilare, figura 1, schemă pentru care s-au calculat parametrii de lucru necesari fiecărei etape de rectificare.

Pentru calculul coloanelor s-au respectat principiile și programele prezentate în literatură [2, 3], iar abaterile de la idealitate ale amestecului multicomponent au fost apreciate cu modelele Wilson, N.R.T.L. și Gothard [4], generalizînd datele de echilibru lichid—vapori obținute experimental [5].

Descrierea procesului pe etape și parametrii calculați

a. *Separarea clorurii de metil*

Amestecul brut conținînd compușii (I) — (IX) prezentați în tabelul 1 sînt supuși prelucrării într-o primă etapă pentru îndepărtarea clorurii de metil nereacționate. Această operație se realizează într-o coloană sub presiune 7, iar parametrii de lucru calculați sînt dați în tabelul 3.

La vîrful coloanei separă MeCl, iar în blaz rămîn componenții (II) — (IX).

Tabelul 3

SEPARAREA CLORURII DE METIL DIN AMESTECUL BRUT

Poziția coloanei în figura 1	Parametri	Valori calculate pentru: comportare ideală	Valori calculate pentru: comportare reală	Valori publicate în literatură [1, 6]
7	Tv	39,43	39,43	—
	Ta	74,24	73,62	—
	Tb	146,00	161,34	—
	R1	0,33/1	0,32/1	—
	N.T.T.	10	12	10 [1]
	N.T.R.	—	—	—

Tabelul 4

SEPARAREA COMPONENȚILOR CU P.F.R.

Poziția coloanei în figura 1	Parametri	Valori calculate pentru: comportare ideală	Valori calculate pentru: comportare reală	Valori publicate în literatură [1, 6]
8	Tv	77,95	76,46	65—70
	Ta	80,98	79,12	70
	Tb	91,83	113,15	150
	R1	0,07/1	0,75/1	6—10/1
	N.T.T.	14	19	—
	N.T.R.	—	—	60—100 [1]

c. *Separarea componenților cu puncte de fierbere scăzute (p.f.s.)*

Produsul de vîrf al coloanei *8*, conținînd componenții (II) — (VIII) sînt supuși prelucrării în coloana *9* pentru scoaterea la vîrf a componenților cu p.f.s.

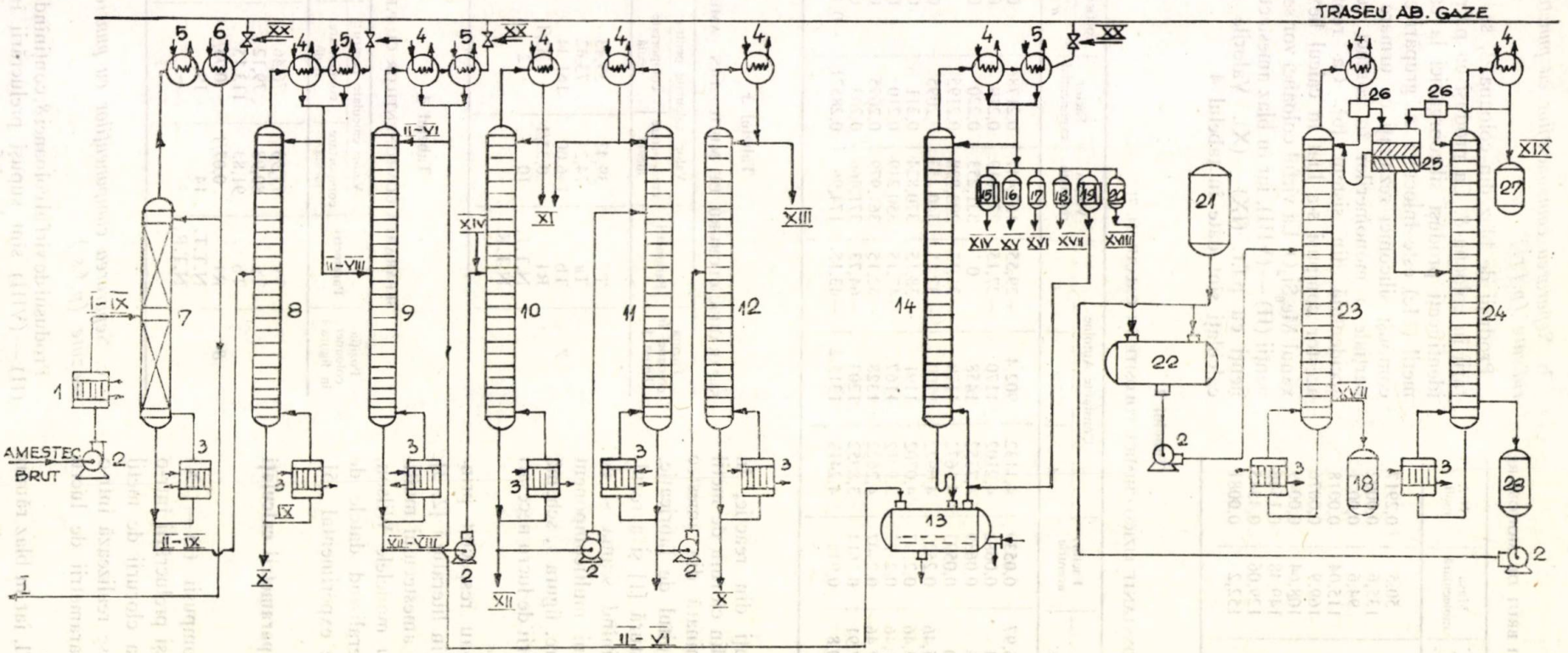


Fig. 1. Instalația de rectificare a metilclorsilanilor:

I — MeCl; II — $HSiCl_3$; III — Me_2HSiCl; IV — $MeHSiCl_2$; V — $SiCl_4$; VI — Me_3SiCl; VII — $MeSiCl_3$; VIII — Me_2SiCl_2; IX — Me_2Si_2O; X — impurități cu p.f.r.; XI — $MeSiCl_3$ comercial; XII — Me_2SiCl_2 tehnic (99%); XIII — Me_2SiCl_2 de înaltă puritate; XIV — fracții îmbogățite în $MeSiCl_3$ sau Me_2SiCl_2; XV — $MeHSiCl_2$ comercial; XVI — amestec azeotrop $SiCl_4$—Me_3SiCl; XVII — Me_3SiCl comercial; XVIII — amestec azeotrop purificat de impurități cu p.f.s. și impurități cu p.f.r.; XIX — $SiCl_4$ comercial; XX — traseu de azot.

1 — preîncălzitor; 2 — pompe ermetice; 3 — evaporare; 4 — condensatoare cu apă; 5 — condensatoare cu solă; 6 — condensatoare cu freon; 7 — coloană pentru separarea MeCl; 8 — coloană pentru separarea componenților cu p.f.r.; 9 — coloană pentru separarea componenților cu p.f.s.; 10 — coloană pentru separarea anesteculuí binar $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2; 11 — coloană pentru purificarea avansată a Me_2SiCl_2 de urmele de $MeSiCl_3$; 12 — coloană pentru purificarea avansată a Me_2SiCl_2 de impurități cu p.f.r.; 13 — biaz pentrn coloană cu funcționare discontinuă; 14 — coloană cu funcționare discontinuă pentru separarea cmponenților cu p.f.s.; 15 — rezervor pentru fracții îmbogățite în Me_2SiCl_2 sau $MeSiCl_3$; 16 — rezervor pentru $MeHSiCl_2$ comercial; 17 — rezervor pentru amestecul azeotrop conținînd impurități cu p.f.s.; 1 — preîncălzitor; 2 — pompe ermetice; 3 — evaporare; 4 — condensatorae cu apă; 5 — condensatoare cu solă; 6 — condensatoare cu freon; 7 — coloană pentru separarea MeCl; 8 — coloană pentru separarea componenților cu p.f.r.; 9 — coloană pentru separarea componenților cu p.f.s.; 10 — coloană pentru separarea anesteculuí binar $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2; 11 — coloană pentrn purificarea avansată a Me_2SiCl_2 de urmele de $MeSiCl_3$; 12 — coloană pentru purificarea avansată a Me_2SiCl_2 de impurități cu p.f.r.; 13 — biaz pentru coloană cu funcționare discontinuă; 14 — coloană cu funcționare discontinuă pentru separarea componenților cu p.f.s.; 15 — rezervor pentru fracții îmbogățite în Me_2SiCl_2 sau $MeSiCl_3$; 16 — rezervor pentru $MeHSiCl_2$ comercial 17 — rezervor pentru amestecul azeotrop conținînd impurități cu p.f.s. 18 — rezervor pentru Me_3SiCl comercial; 19 — rezervor pentru fracții intermediare; 20 — rezervor pentru amestecul azeotrop $SiCl_4$—Me_3SiCl purificat; 21 — rezervor pentru acetonitril uscat; 22 — vas amestecare azeotrop$SiCl_4$—Me_3SiCl cu acetonitril; 23 — coloană pentru separarea Me_3SiCl; 24 — coloană pentru separarea $SiCl_4$; 25 — vas florentin; 26 — separator faze; 27 — vas colector pentru $SiCl_4$ comercial; 28 — vas pentru colectare acetonitril pentru recirculare.

(II—VI), iar în blaz a amestecului binar $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2; condiţiile impuse sînt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

SEPARAREA COMPONENŢILOR CU P.F.S.

Poziţia coloanei în figura 1	Parametri	Valori calculate pentru: comportare ideală	Valori calculate pentru: comportare reală	Valori publicate în literatură [1,6]
9	Tv	70,69	47,61	49—54
	Ta	78,62	57,36	60—65
	Tb	79,31	77,53	77—79
	R1	13/1	0,57/1	30—60/1
	N.T.T.	8	9	—
	N.T.R.	—	—	100—180 [1]

d. *Separarea amestecului binar $MeSiC_3$—Me_2SiCl_2*

Produsul de blaz al coloanei *9* împreună cu alte fracţiuni conţinînd amestecul respectiv, obţinute în alte faze ale separării se supun rectificării în coloana *10* pentru obţinerea componenţilor tehnici $MeSiCl_3$ şi Me_2SiCl_2 în vîrful şi respectiv în blazul coloanei cu o puritate de 99%. Produsul de vîrf (XI), $MeSiCl_3$, poate fi utilizat ca atare pentru răşini sau în alte scopuri. Produsul de blaz (XII), Me_2SiCl_2, poate fi folosit cu această puritate pentru obţinerea uleiurilor siloxanice cărora impurităţile de $MeSiCl_3$ le conferă o bună rezistenţă la temperaturi joase, sau se supune în continuare unui proces de rectificare avansată în scopul utilizării lui la obţinerea cauciucurilor siloxanice. Condiţiile de lucru şi caracteristicile acestei coloane sînt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

SEPARAREA AMESTECULUI BINAR $MeSiCl_3$ – Me_2SiCl_2

Poziţia coloanei în figura 1	Parametri	Valori calculate pentru: comportare ideală	Valori calculate pentru: comportare reală	Valori publicate în literatura [1,6]
10	Tv	75,12	75,23	65—66
	Ta	87,12	85,71	75—65
	Tb	100,15	92,39	86—90
	R1	34,67/1	65,16/1	70—90/1
	N.T.T.	137	85	40 [6]
	N.T.R.	—	—	pînă la 200[1]
	puritate $MeSiCl_3$	99%	99%	95%
	puritate Me_2SiCl_2	99%	99%	99%

În vederea purificării avansate, produsul de blaz al coloanei *10* reprezentînd Me_2SiCl_2 tehnic, (XII) este supus în continuare prelucrării în coloanele *11* şi *12*. În acest scop cu produsul de blaz (XII) al coloanei *10* se alimentează coloana *11* pe talerul 84; la vîrful coloanei separă $MeSiCl_3$ de puritate 99% sau fracţiuni îmbogăţite în acest component (după modul în care se exploatează coloana), iar în blaz colectîndu-se Me_2SiCl_2 de înaltă puritate, dar care mai conţine ca impurităţi componenţi cu p.f.r., în special $EtHSiCl_2$ care conduce la obţinerea unor elastomeri necorespunzători. În continuare, acest produs de blaz se purifică de componenţii cu p.f.r. în coloana 12, în vîrful căreia separă Me_2SiCl_2 de puritate 99,99%.

Parametrii de lucru pentru această etapă de purificare sînt prezentaţi în tabelul 7.

Tabelul 7

PURIFICAREA AVANSATĂ A Me_2SiCl_2

Poziţia coloanei în figura 1	Parametri	Valori calculate pentru: comportare ideală	Valori calculate pentru: comportare reală	Valori publicate în literatură [1, 6]
11 eliminarea urmelor de $MeSiCl_3$	Tv	—	75,12	—
	Ta	—	92,22	—
	Tb	—	92,22	—
	R1	—	640/1	—
	N.T.T.	—	114	—
	N.T.R.	—	—	80—100 [1]
	puritate $MeSiCl_3$	—	fracţiuni îmbogăţite	fracţiuni îmbogăţite
12 colectare Me_2SiCl_2 pur şi epuizare compuşi cu p.f.r.	Tv	—	92,53	—
	Ta	—	95,01	—
	Tb	—	116,03	—
	R1	—	790/1	—
	N.T.T.	—	21	—
	N.T.R.	—	—	(80—100) [1]
	puritate Me_2SiCl_2	—	99,99%	99,95%

Concluzii

Calculele au fost efectuate, pe de o parte, considerînd o comportare ideală a amestecului, situaţie în care presiunile de vapori ale componenţilor puri sînt calculate cu coeficienţii Antoine publicaţi în literatură, iar pe de altă parte considerînd comportarea reală a amestecului prin generalizarea datelor de echilibru lichid—vapori obţinute experimental şi recalcularea coeficienţilor Antoine ce descriu presiunile de vapori. Se observă că la etapa de separare a amestecului binar $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2 numărul de talere teoretice necesar separării este mai mic în cazul comportării reale.

Separarea clorurii de metil trebuie făcută într-o coloană sub presiune.

Există o bună concordanţă între valorile publicate privind numărul de talere teoretice la etapa de separare a clorurii de metil şi rezultatele calculate. La celelalte etape însă, valorile obţinute prin calcul nu pot fi comparate cu cele din literatură, care se referă la numărul de talere reale din coloană, fără să precizeze eficienţa talerului teoretic.

Din calcul rezultă că operaţia cea mai dificilă este separarea amestecului binar $MeSiCl_3$—Me_2SiCl_2 urmată de purificarea avansată a Me_2SiCl_2.

Bibliografie

1. * * * „Razdelenie smesei kremniiorganiceskih soedinenii", Izdatelisvo Himia, Moscova, 1974.
2. STRĂTULĂ, C. „Fracţionarea, principii şi metode de calcul", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
3. STRĂTULĂ, C., MARINOIU, V., SORESCU, G. „Metode şi programe de calcul al proceselor de distilare, fracţionare şi absorbţie", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
4. GOTHARD, F., A., Ind. Eng. Chem. Fundam., 24, nr. 3, 1985, p. 330.
5. RUGINĂ, T., GAŞPAR, M., SĂCĂRESCU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 8, 1987, p. 680.
6. SALEH, N. HAJIEV, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9, nr. 2, 1970, p. 229.
7. FILIPOV, G., G., KORABLINA, T., P., SEVÎREVA, L. I. şi SOKOLOV, N., M., Himiceskaia Promîşlennosti, nr. 3, 1985, p. 14.

Intrat în redacţie: 9.VI.1988

PAUL KRÖBL
ANTONIU GEORGESCU

Modificarea proprietăților superficiale și structurale ale unor solide prin tratament hidrotermal

I. Efectul condițiilor tratamentului hidrotermal asupra glaucosilului

C.Z.: 541.6:546-281-31

Se prezintă un studiu asupra modificărilor structurale ale silicei active obținute dintr-un glaucosil natural în urma tratamentului hidrotermal. Se constată că prin tratamentul hidrotermal (T T) are loc o condensare diferențiată a grupărilor hidroxilice superficiale și modificarea suprafeței specifice și a volumului de pori. Sistemul, în urma THT, se stabilizează atît chimic, cît și fizic, prin reducerea microporilor și apariția de mezo și macropori în glaucosilul THT.

A study of the structural modifications of the active silica obtained from a natural glaucosil by hydrothermal treatment is given. By the hydrothermal treatment (HTT), the differential condensation of the superficial hydroxylic groups and the modification of the specific surface of the pore volume take place. Thus, the system is chemically and physically stabilized by the reduction of the fine pores and by the formation of mesopores and macropores in the HTT glaucosil.

Представлено изучение структурных изменений активного оксида алюминия, полученного из природного глаукосила посредством гидротермальной обработки. Установлено, что при гидротермальной обработке (THT) имеет место дифференцированная конденсация поверхностных гидроксильных групп с изменением удельной поверхности и объёма пор. Вследствие THT система стабилизируется как химически, так и физически за счёт снижения микропор и появления моно и макропор в глаукосиле THT.

În literatura de specialitate [1—3] se semnalează faptul că prin tratament hidrotermal (THT) se pot modifica structura, iar prin aceasta, unele proprietăți superficiale ale unor solide. În scopul lărgirii domeniilor de utilizare a glaucosilului, s-a studiat efectul THT asupra structurii și proprietăților superficiale ale silicei amorfe obținute din glauconit indigen.

Partea experimentală

Prepararea glaucosilului

Pentru experimentări s-a folosit un glaucosil obținut prin tratare acidă a concentratului de glauconit de granulație 0,2—0,5 mm. Glauconitul $(K,Ca_{1/2},Na)_{0.87}(Al_{0.87}Fe'''_{0.97}Fe''_{0.19}Mg_{0.90})|(OH)_2Al_{0.35}Si_{0.65}O_{10}|$ posedă o structură asemănătoare biotitului din care derivă (4). Prin tratarea cu acizi anorganici diluați, la cald, se distruge rețeaua cristalină inițială, ionii metalici trec în soluție sub formă de săruri (de exemplu, sulfați în cazul tratamentului cu acid sulfuric). Silicea reziduală, denumită glaucosil, cu o granulație de 0,2—0,5 mm, se spală cu apă pînă la *p*H neutru, iar apoi este uscată în curent de aer la temperatura ambiantă. Compoziția chimică și principalele caracteristici structurale ale glaucosilului sînt prezentate în tabelul 1. Din punct de vedere structural, glaucosilul se prezintă ca o silice amorfă microporoasă.

Tratamentul hidrotermal

THT a fost efectuat într-o autoclavă din oțel V2A, de construcție proprie, în care au fost introduse circa 100 g glaucosil, care apoi au fost acoperite complet cu apă bidistilată.

Efectul THT asupra condensării grupelor hidroxilice superficiale

Glaucosilul netratat și tratat hidrotermal a fost supus analizei termogravimetrice. Din curbele TG (fig. 2) reiese faptul că degajarea apei formate din condensarea OH prin încălzirea probelor nu se face uniform pe parcursul încălzirii. Astfel, în intervalul 20—1000°C, deshidratarea are loc în trei etape de temperatură, și anume: 230—480; 480——800 și 800—1000°C.

Din curbele TG s-au calculat cantitățile de apă formate în aceste etape de temperatură. Rezultatele sînt trecute în tabelul 3. Din aceste rezultate reiese

Conf. dr. chim. PAVEL KRÖBL și chim. ANTONIU GEORGESCU, Institutul de Cercetări și Proiectări Miniere pentru Substanțe Nemetalifere Cluj-Napoca.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE GLAUCOSILULUI

	Conținutul, %							Suprafața specifică, $m^2 \cdot g^{-1}$	Volumul total de pori cu pori mai mari de 37Å, $ml \cdot g^{-1}$
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O		
Glaucosil	92,03	0,38	0,08	0,23	0,25	0,29	0,54	178	0,165

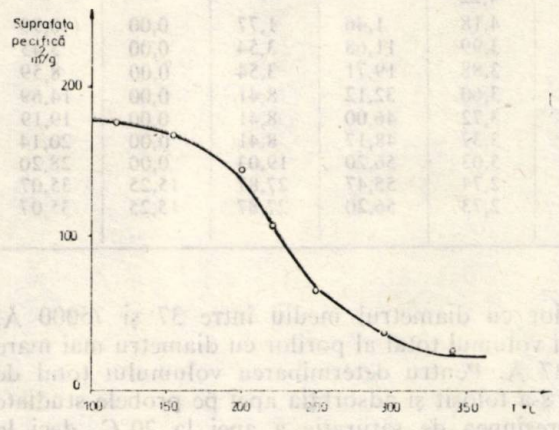


Fig. 1. Efectul THT asupra suprafeței specifice.

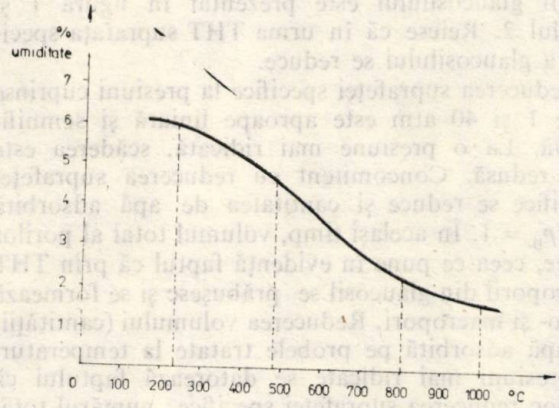


Fig. 2. Curba TG a glaucosilului THT.

faptul că tratamentul hidrotermal acționează asupra grupărilor hidroxilice. Are loc condensarea acestora, numărul lor se reduce, iar cantitatea de apă formată în condițiile TG scade. În tabelul 3 s-a prezentat și gradul de condensare survenit în urma tratamentului hidrotermal pe baza relației:

$$\text{Grad de condensare} = \frac{a - b}{a} \times 100\%$$

unde:

a este cantitatea de apă formată în etapa respectivă din glaucosilul netratat hidrotermal;
b — cantitatea de apă formată în etapa de temperatură respectivă din glaucosilul THT.

Din rezultatele prezentate reiese că THT are efectul de condensare cel mai pronunțat asupra acelor grupări hidroxilice care se degajă sub formă de apă în prima etapă de temperatură de pe glaucosilul netratat hidrotermal, deci între 230 și 480°C.

Grupările OH care se degajă sub formă de apă în condițiile TG de pe glaucosilul netratat hidrotermal în etapa de temperatură de 480—800°C sînt mai puțin efectuate prin THT, iar grupările OH din etapa 800—1000°C au rămas neafectate prin THT, și numai la presiuni de peste 100 atm și temperatură mai mare de 310°C se manifestă o oarecare condensare a acestora.

Pînă la presiunea de 40 atm, condensarea grupărilor OH (celor vicinale) decurge aproape linear, după care gradul de condensare crește relativ puțin. În cazul grupărilor hidroxilice din al doilea interval de temperatură pînă la 80 atm, efectul condensant al THT este foarte redus, și numai peste această presiune se manifestă o creștere a gradului de condensare.

Tabelul 2

CARACTERISTICILE SUPERIOARE ALE GLAUCOSILULUI TRATAT

Nr. crt.	Condițiile tratamentului hidrotermal		Suprafața specifică, $m^2 \cdot g^{-1}$	Volumul porilor >37 Å, $ml \cdot g^{-1}$	Distribuția porilor în % în intervalele				Volumul de apă, $ml \cdot g^{-1}$
	presiunea, at	temperatura, °C			75 000 — 750 Å	750 — 375 Å	375 — 100 Å	100 — 37 Å	
1	netratat		178	0,165	47,8	3,2	16,0	33,0	0,265
2	2	115	176	0,164	47,6	4,0	16,3	33,1	0,264
3	5	155	168	0,168	46,5	4,3	17,7	32,9	0,264
4	14	195	146	0,173	42,7	4,6	20,7	32,6	0,234
5	24	220	106	0,179	39,2	4,9	24,1	32,3	0,216
6	40	250	66	0,187	33,6	5,2	29,5	32,1	0,166
7	60	275	53	0,198	26,7	5,6	36,2	31,8	0,137
8	80	295	43	0,210	19,7	5,9	43,0	31,4	0,125
9	100	310	33	0,228	12,7	6,2	49,7	31,0	0,090
10	150	340	29	0,237	10,6	6,3	58,3	30,9	0,080

Tabelul 3

CANTITĂŢILE DE APĂ FORMATĂ DIN CONDENSAREA GRUPĂRILOR OH ÎN CONDIŢIILE TERMOGRAVIMETRICE ŞI GRADUL DE CONDENSARE A GRUPĂRILOR OH SUPERFICIALE

Nr. crt.	Condiţiile de tratament		Cantitatea de apă formată, mg H_2O/g SiO_2				Gradul de condensare a grupărilor OH realizat prin tratament hidrotermal, %			
			interval de temperatură				interval de temperatură			
	presiunea, at	temperatura, °C	230–480°C	480–800°C	800–1000°C	total	230–480°C	480–800°C	800–1000°C	total
1	Netratat		1,37	2,26	0,59	4,22	—	—	—	—
2	2	115	1,35	2,22	0,61	4,18	1,46	1,77	0,00	0,95
3	5	155	1,21	2,18	0,60	3,99	11,68	3,54	0,00	5,45
4	14	195	1,10	2,18	0,60	3,88	19,71	3,54	0,00	8,59
5	24	220	0,93	2,07	0,60	3,60	32,12	8,41	0,00	14,69
6	40	255	0,75	2,07	0,60	3,72	46,00	8,41	0,00	19,19
7	60	275	0,71	2,07	0,59	3,37	48,17	8,41	0,00	20,14
8	80	290	0,60	1,83	0,60	3,03	56,20	19,03	0,00	28,20
9	100	310	0,60	1,63	0,51	2,74	55,47	27,87	15,25	35,07
10	150	340	0,60	1,62	0,51	2,73	56,20	27,87	15,25	35,07

Autoclava, închisă ermetic, s-a încălzit pînă la presiunea şi temperatura de lucru prezentate în tabelul 2, într-un interval de 60—70 min. după care autoclava a fost menţinută în condiţiile date timp de 1 h. După răcirea autoclavei, probele tratate au fost filtrate şi apoi uscate în curent de aer, la temperatura camerei.

Determinarea unor caracteristici de bază ale glaucosilului tratat

În scopul evaluării efectului THT asupra glaucosilului, în privinţa modificărilor structurale şi superficiale survenite în condiţii diferite de presiune şi de temperatură, probele obţinute au fost supuse unor analize fizico-chimice. Astfel, efectul THT asupra condensării grupărilor OH a fost urmărit prin termogravimetrie. Din cantitatea de apă pierdută în cursul încălzirii probelor, s-a calculat cantitatea grupărilor OH care nu s-au condensat în urma THT.

Cantitatea grupărilor OH de pe suprafaţa probelor de glaucosil tratate şi netratate a fost determinată prin tratare cu o soluţie de hidroxid de calciu 0,02 N. Cu ajutorul unui porozimetru cu mercur de tip Carlo-Erba s-a stabilit atît repartiţia porilor cu diametrul mediu între 37 şi 75000 Å, cît şi volumul total al porilor cu diametru mai mare de 37 Å. Pentru determinarea volumului total de pori s-a folosit şi adsorbţia apei pe probele studiate la presiunea de saturaţie a apei la 20°C, deci la $p/p_0 = 1$, la 20°C.

Rezultatele experimentale

Efectul THT asupra suprafeţei specifice şi porozităţii glaucosilului este prezentat în figura 1 şi tabelul 2. Reiese că în urma THT suprafaţa specifică a glaucosilului se reduce.

Reducerea suprafeţei specifice la presiuni cuprinse între 1 şi 40 atm este aproape liniară şi semnificativă. La o presiune mai ridicată, scăderea este mai redusă. Concomitent cu reducerea suprafeţei specifice se reduce şi cantitatea de apă adsorbită la $p/p_0 = 1$. În acelaşi timp, volumul total al porilor creşte, ceea ce pune în evidenţă faptul că prin THT microporii din glaucosil se prăbuşesc şi se formează mezo- şi macropori. Reducerea volumului (cantităţii) de apă adsorbită pe probele tratate la temperaturi şi presiuni mai ridicate se datorează faptului că are loc reducerea suprafeţei specifice; numărul total

Tabelul 4

CONŢINUTUL GRUPĂRILOR HIDROXILICE CALCULATE DIN CURBELE TERMOGRAVIMETRICE ÎN URMA TRATAMENTULUI HIDROTERMAL AL GLAUCOSILULUI

Nr. crt.	Condiţiile de tratament		Conţinutul de grupări hidroxilice calculate din curbele termogravimetrice			Conţinutul de grupări OH calculate prin titrare cu soluţie de $Ca(OH)_2$, mg OH/g SiO_2
	presiunea, at	temperatura, °C	mg OH/g SiO_2	mg OH × 10^6/m² supr.	nr. OH × 10^8/m² supr.	
1	Netratat		7,97	0,45	1,61	14,80
2	2	115	7,89	0,46	1,62	13,90
3	5	155	7,53	0,45	1,59	10,80
4	14	195	7,37	0,50	1,79	8,01
5	24	220	6,80	0,65	2,31	7,87
6	40	250	6,36	0,98	3,37	7,02
7	60	275	6,71	1,15	4,06	6,41
8	80	290	5,72	1,33	4,72	5,89
9	100	310	5,17	1,57	5,55	5,33
10	150	340	5,17	1,57	5,55	4,38

al grupărilor OH apte pentru a forma cu moleculele de apă punți de legătură se reduce foarte mult.

Din cantitățile de apă formate s-au putut calcula atît masa grupărilor hidroxilice pe unitate de masă de probă, cît și numărul grupărilor OH pe unitate de suprafață. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 4.

Din acest tabel reiese că atît cantitatea, cît și numărul absolut al grupărilor OH pe unitate de masă scad în urma THT. Totuși, prin creșterea presiunii și a temperaturii de THT, între reducerea suprafeței specifice și a cantității de grupări OH nu se înregistrează o proporționalitate. Astfel, numărul grupărilor OH pe unitatea de suprafață crește, ceea ce pare a fi în contradicție cu presupusul efect condensant al THT.

Determinarea grupărilor OH cu ajutorul soluției de lapte de var

Cantitatea grupărilor OH ale glaucosilului netratat, respectiv THT în condiții diferite, s-a determinat prin titrarea lor cu ajutorul unei soluții de $Ca(OH)_2$, urmărindu-se consumul ionilor de Ca^{++} prin conductimetrie.

Din tabelul 4 reiese că grupările OH determinate TG și chimic sînt apropiate, cu excepția galucosilului netratat și a glaucosilului tratat în condiții mai blînde. În aceste cazuri, se consumă la titrare un volum mai mare de lapte de var, ceea ce se datorează, probabil, atît schimbului ionic între H^+ din grupările OH și Ca^{++}, cît și consumului pentru peptizarea hidrolitică a legăturii — Si—O—Si — din gelul de silice.

Concluzii

În legătură cu THT al glaucosilului se pot stabili următoarele:

— Prin THT are loc condensarea grupărilor OH superficiale prin formarea moleculelor de apă și apariția unei grupări siloxanice.

— Suprafața specifică a glaucosilului se reduce.

— O mare parte din micropori dispar și sistemul se stabilizează prin formarea de mezopori și macropori. Stabilizarea sistemelor are loc atît din punct de vedere chimic (reactivitatea față de laptele de var se reduce), cît și fizic (cresc densitatea și rezistența mecanică, respectiv duritatea probelor THT).

— Din analiza roentgendifractometrică rezultă, faptul că prin THT nu apar structuri cristaline în masa glaucosilului, sistemul păstrînd chiar în condiții mai severe de tratament structura amorfă.

Bibliografie

1. WINCLER, A. și WINKLER W., Z. Anerg. Allg. Chem., **431**, 1979, p. 45.
2. KOMAROV, V. A. și SKURKO, O. F., Vesti Akad Nauk B.S.S.R. Ser. Khim Nauk, nr. 6, 1980, p. 42.
3. UNGERK. Kontakte, nr. 2, 1979, p. 32.
4. MASTACAN, G. și MASTACAN, I. „Mineralogie" Ed. Tehnică, București, 1976, p. 603.

Intrat în redacție: 25.II.1989

brevete

PROCEDEU SI INSTALAȚIE PENTRU OBȚINEREA ARSENULUI ULTRAPUR

Brevet RO nr. 96 547

Invenția se referă la un procedeu și o instalație de obținere a arsenului ultrapur prin reducerea cu hidrogen a trioxidului de arsen purificat și constă în aceea că trioxidul de arsen uniform distribuit într-o nacelă tubulară mobilă este introdus treptat, prin deplasarea lentă și cu viteză constantă în axul reactorului tubular printr-un front de volatilizare, de unde vaporii sînt antrenați cu hidrogen în zona de reacție, pe măsură ce sînt debitați.

Procedeul, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— valorificarea directă a sursei primare ieftine de arsen;

— randamente de reducere la 100% fără compuși toxici de arsen nereacționați;

— periclitate minimă, cantitatea de As_2O_3 volatilizat la un moment dat fiind foarte mică, iar volatilizarea putînd fi stopată din sistarea deplasării;

— posibilitatea simplă de control cinetic riguros.

Cerere de brevet nr. 125 136
Data înregistrării: 24.10.86
Data publicării: 6.04.89
Int. Cl.[4]: C 01 G 28/00

Solicitant și Titular: Intreprinderea de Cercetare și Producție Materiale Semiconductoare, București

ELENA HOPÎRTEAN
MONICA HORN

Electrodul membrană Pb-selectiv. Elaborarea modului de obținere a materialului electrodic-activ

C.Z.: 621.3.032.2

Se prezintă modul de obținere a materialului electrodic-activ pentru electrodul EMIS-Pb de construcție proprie. S-a studiat obținerea materialelor electrodic-active prin: coprecipitarea simultană a ionilor Pb^{2+} și Ag^{+}, cu soluție de Na_2S, precum și prin coprecipitarea omogenă, bazată fie pe reacția de hidroliză a unor agenți donori de ioni S^{2-} (tioureea și tioacetamida), fie pe reacții de descompunere care duc, în final, la obținerea materialului electrodic dorit (tiosulfatul de sodiu). S-a constatat că materialul având raportul molar $[Ag_2S]:[PbS]$ de 1:1, realizat într-un exces de 80% Na_2S și liat cu teflon are calități electrodice optime. În scopul coprecipitării omogene, ca sulfuri, a ionilor Pb^{2+} și Ag^{+}, cele mai bune rezultate s-au obținut cu tioureea. Din spectrele de raze x rezultă că materialele cu rețelele cele mai dezordonate prezintă calități electrodice superioare.

The obtaining method of the electrode-active material for the EMIS-Pb electrode of our own design is presented. The obtaining of the electrode-active material has been studied by simultaneous co-precipitation of the Pb^{2+} and Ag^{+} ions with a Na_2S solution, and by homogeneous co-precipitation based either on the hydrolysis reaction of some S^{2-} donor ions (thiourea and thiacetamide), or on decomposition reactions finally leading to the obtaining of the desired electrode material (natrium thiosulphate). The material with the $[Ag_2S]:[PbS]$ molar ratio of 1:1, obtained in a Na_2S excess of 80% and linked to ryalon has high electrodic qualities. The thiourea has given the best results in the homogeneous co-precipitation of the Pb^{2+} and Ag^{+} ions as sulphides. The X-ray spectra show that the materials with most irregular networks have the highest electrodic qualities.

Описывается способ изготовления электродного активного материала для электрода EMIS-Pb собственной конструкции. Изучалось получение электродных активных материалов путём одновременного соосаждения ионов Pb^{2+} и Ag^{+} раствором Na_2S, а также гомогенным соосаждением, основанным либо на реакции гидролиза агентов-доноров ионов S^{2} (тиомочевины и тиоацетамида), либо на реакциях разложения, которые в итоге приводят к получению желаемого электродного материала (тиосульфат натрия). Найдено, что оптимальными электродными свойствами обладает материал с молярным соотношением $(Ag_2S):(PbS)$ равным 1:1, полученный при 80%-ном избытке Na_2S, причем лигантом является тефлон. При гомогенном соосаждении ионов Pb^{2+} и Ag^{+} в виде сульфидов, лучшие результаты были получены с тиомочевиной. Из рентгеновских спектров следует, что лучшие электродные качества проявляют материалы с наиболее неупорядоченными решетками.

Prepararea membranei electrodului Pb-selectiv având la bază amestecul de sulfuri Ag_2S—PbS a fost descrisă în numeroase articole de specialitate [1—9]. Unii autori obțin amestecul de sulfuri menționat, prin reacția directă între elemente (Pb, Ag și S, sub formă fin divizată) la temperaturi ridicate, în prezența unui gaz inert (azot) sau în atmosferă reducătoare (H_2S) [2, 3]. Alții sintetizează amestecul de sulfuri prin precipitarea simultană a ionilor Pb^{2+} și Ag^{+}, folosind, ca agenți precipitanți, hidrogenul sulfurat [2, 4], sau sulfura de sodiu [4, 5]. Materialul electrodic, astfel obținut, este fie sinterizat la temperatură înaltă și presiune ridicată sub forma unei pastile [2, 3, 5], fie înglobat într-o matrice inertă din pulbere de polietilenă [4] sau grafit [6].

În lucrare se prezintă diferite variante de obținere a materialului electrodic, studiul acestor materiale, precum și modul în care procedeul de obținere a precipitatelor respective influențează comportamentul electrodic al acestora.

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN și chim. MONICA HORN, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Partea experimentală

Reactivi utilizaţi

S-au folosit următorii reactivi de puritate p.a.: azotat de argint recristalizat, azotat de plumb, sulfură de sodiu $Na_2S \cdot xH_2O$ ($x = 7—9$), tiosulfat de sodiu, tiouree, tioacetamidă, acid azotic, acetonă, sulfură de carbon, azotat de potasiu, acid acetic glacial, acetat de sodiu.

Soluţii utilizate

S-au preparat următoarele soluţii: azotat de plumb, de concentraţii cuprinse între $10^{-1} — 10^{-6}$M, de forţă ionică constantă, $j = 0{,}32$; soluţie de azotat de potasiu de concentraţie 0,32 M (ajustor de forţă ionică); soluţie tampon acid acetic — acetat de sodiu, de $pH = 4{,}7$; soluţie de acid azotic 0,1 M; soluţie de Na_2S, 0,1 M; soluţie de tioacetamidă 0,1 M; soluţie de tiouree 0,1 M; soluţie de tiosulfat 0,1 M.

Aparatură utilizată

Determinările de potenţial s-au efectuat cu un *p*H-metru digital tip „*p*H 100", IAMC — Otopeni.

Celula electrochimică este formată din electrodul EMIS-Pb de construcţie proprie şi electrodul de referinţă calomel saturat, cu dublă joncţiune, a doua punte de sare fiind o soluţie KNO_3 1 M.

Spectrele de difracţie de raze X au fost înregistrate cu un spectrometru DRON 3, cu anticatod de cupru.

Rezultate şi discuţii

Obţinerea materialelor electrodic-active s-a realizat în două moduri:

I. Precipitarea simultană a ionilor Pb^{2+} şi Ag^+, aflaţi în soluţiile azotaţilor lor, cu soluţie 0,1 M de sulfură de sodiu, mod întîlnit şi în literatură [4, 5]. În acest caz, s-au obţinut materiale cu calităţi electrodice variind în funcţie de condiţiile de lucru.

S-au variat următorii parametri: raportul molar al componentelor; excesul de sulfură asigurat la precipitare; tratamentul termic efectuat asupra pulberilor obţinute; adaosul de liant inert necesar presării în condiţii optime.

II. Precipitarea omogenă a ionilor Pb^{2+} şi Ag^+, din soluţiile azotaţilor lor, cu compuşi care pun în libertate, la hidroliză, ioni S^{2-} (tioacetamida şi tioureea), sau cu tiosulfatul de sodiu, mod de precipitare nemenţionat în literatură, în scopul obţinerii de materiale electrodice Pb-sensibile.

Se cunosc studii tangente la acest subiect, întreprinse în vederea obţinerii unor electrozi membrană Cu^{2+} — selectivi [10, 11] sau Ag^+ — selectivi [12]. Totodată, există studii privind obţinerea sulfurii de plumb folosind tioureea ca furnizor de ioni de sulfură, precum şi reacţia cu tiosulfatul de sodiu [13].

Pentru ambele căi abordate s-a realizat modul de lucru concret privind concentraţia reactivilor, regimul termic de obţinere a precipitatelor, spălarea şi condiţionarea umedă a acestora, adaosul de emulsie de teflon folosit pentru uşurarea presării sub formă de membrane sensibile (pastile) [14].

În toate cazurile, membrana electrozilor s-a realizat în formă stratificată, asigurînd contact intern solid iar electrozii s-au obţinut conform procesului tehnologic elaborat în cadrul laboratorului nostru şi aplicat şi altor electrozi EMIS de fabricaţie proprie (EMIS-Cu) [15].

Tabelul 1 prezintă sintetic materialele electrodice obţinute prin metoda coprecipitării simultane (I). Au fost sintetizate şi condiţionate, în mod diferit, un număr de nouăsprezece materiale electrodice. În codul electrozilor realizaţi din acestea, A semnifică acele materiale în care excesul de Na_2S la precipitare este de 20%, iar B se atribuie celor obţinuţi cu un exces de 80% Na_2S. Celelalte componente ale codului electrozilor rezultă din coloanele 2, 4 şi 5 ale tabelului.

Datele din tabel relevă faptul că electrozii obţinuţi din materiale electrodice, conţinînd amestecul Ag_2S + PbS, în rapoarte molare cuprinse între 1/4 şi 4/1, au răspunsuri satisfăcătoare. Valoarea raportului mV/pPb (panta funcţiei de electrod) este dependentă de raportul molar $[Ag_2S]:[PbS]$ (graficul din fig. 1) şi este optimă pentru raportul $[Ag_2S]:[PbS]$ egal cu 1:1 (50:50 procente molare).

Amestecurile în care conţinutul de PbS depăşeşte 80% (procente molare) nu pot fi prelucrate prin presare, iar cele în care conţinutul în sulfură de argint este de peste 75%, duc la membrane cu sensibilitate nesatisfăcătoare (raportul mV/pPb sub 25).

Excesul de sulfură de sodiu asigurat la precipitare are, aşa cum se observă în tabelul 1, efect hotărîtor asupra comportamentului materialelor electrodice, în ceea ce priveşte calităţile mecanice, precum şi cele electrochimice. Materialele obţinute în prezenţa unui exces de 20% Na_2S, se presează greu, mai ales cînd raportul $[Ag_2S]:[PbS]$ este subunitar. Totodată, se observă că, pentru o aceeaşi compoziţie, electrozii obţinuţi din materiale realizate într-un exces de 80% Na_2S au un răspuns superior (se compară electrozii A_{80} cu $B_{80}T$, A_{50} cu $B_{50}T$), atît în ceea ce priveşte domeniul liniar de răspuns, cît şi în ceea ce priveşte panta funcţiei de electrod.

Tratamentul termic s-a realizat prin încălzirea pulberilor respective la 200°C, în atmosferă de hidrogen sulfurat.

Aşa cum se observă din comportamentul electrozilor A_{50}^{200} şi B_{50}^{200} care prezintă cel mai larg domeniu de răspuns liniar ($5 \cdot 10^{-6} — 10^{-2}$M) şi pante ale funcţiilor de electrod, practic nernstiene, acest tratament a avut un efect benefic. Electrozii

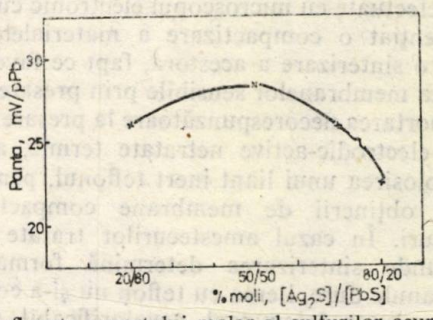


Fig. 1. Influenţa raportului molar al sulfurilor asupra pantei funcţiei de electrod.

Tabelul 1

PREZENTAREA ŞI COMPORTAREA ELECTRODICĂ A MATERIALELOR OBŢINUTE PRIN PRECIPITAREA Pb^{2+} ŞI Ag^{+} CU Na_2S

Nr. crt.	Codul electrodului	Compoziţia $[Ag_2S]:[PbS]$, % molare	Excesul de Na_2S, % molare	Condiţionare cu emulsie teflon	Condiţionare termică, °C	Domeniul liniar de răspuns	Raportul mV/pPb	Observaţii
1	A_{90}	10:90	20	—	—	—	—	nu s-a realizat pastila
2	B_{90}	10:90	80	—	—	—	—	răspuns nevalorificabil
3	A_{80}	20:80	20	—	—	$10^{-5} - 10^{-2}$	26,6	
4	$A_{80}T$	20:80	20	T	—	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$	27,3	
5	A_{80}^{200}	20:80	20	—	200	$10^{-5} - 10^{-2}$	28	
6	$A_{80}^{200}T$	20:80	20	T	200	$10^{-5} - 10^{-2}$	17	răspuns subnernstian
7	$B_{80}T$	20:80	80	T	—	$10^{-5} - 10^{-2}$	27,6	
8	$B_{80}^{200}T$	20:80	80	T	200	—	—	răspuns nevalorificabil
9	A_{50}	50:50	20	—	—	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$	23	răspuns subnernstian
10	$A_{50}T$	50:50	20	T	—	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$	27	
11	A_{50}^{200}	50:50	20	—	200	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-2}$	28,8	
12	$A_{50}^{200}T$	50:50	20	T	200	$10^{-5} - 10^{-2}$	19	răspuns subnernstian
13	$B_{50}T$	50:50	80	T	—	$10^{-5} - 10^{-2}$	26	
14	B_{50}^{200}	50:50	80	—	200	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-2}$	28,4	
15	$B_{50}^{200}T$	50:50	80	T	200	—	—	răspuns nevalorificabil
16	B_{34}	66:34	80	—	—	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$	26,6	
17	B_{30}	70:30	80	—	—	$5 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$	26,6	
18	$B_{25}T$	75:25	80	T	—	$10^{-5} - 10^{-2}$	25	răspuns subnernstian
19	B_{20}	80:20	80	—	—	$10^{-5} - 10^{-2}$	20	răspuns subnernstian

A_{50} şi A_{50}^{220} precum şi electrozii B_{50} şi B_{50}^{200} obţinuţi din aceleaşi amestecuri de sulfuri, dar condiţionate termic în mod diferit, susţin cele afirmate anterior. Totodată, materialul tratat termic se comportă mai bine la presare (membranele nu clivează). Fotografiile efectuate cu microscopul electronic cu baleiaj au evidenţiat o compactizare a materialelor electrodice, o sinterizare a acestora, fapt ce favorizează obţinerea membranelor sensibile prin presare.

Comportarea necorespunzătoare la presare a materialelor electrodic-active netratate termic, a determinat folosirea unui liant inert teflonul, pentru asigurarea obţinerii de membrane compacte, fără microfisuri. În cazul amestecurilor tratate termic, acolo unde sinterizarea determină formarea de microgranule dure, lierea cu teflon nu şi-a confirmat efectul scontat (răspunsul nevalorificabil al electrozilor B_{50}^{200} T, A_{50}^{200} T, $A_{80}^{200}T$ şi $B_{80}^{200}T$). În acest caz, conducţia este probabil perturbată de existenţa matricei inerte.

Concluziile desprinse din această primă fază a experimentului întreprins, sînt următoarele; materialele optime sînt cele cu un conţinut practic egal de Ag_2S şi PbS, obţinute într-un exces de 80% soluţie Na_2S şi liate cu teflon, pentru realizarea de membrane compacte.

Metoda coprecipitării omogene a ionilor Pb^{2+} şi Ag^{+} folosind fie reacţia de hidroliză a unor agenţi donori de ioni S^{2-} (tioureea şi tioacetamida), fie reacţii de descompunere care duc, în final, la obţinerea materialului electrodic dorit, are avantajul că precipitarea este controlată de viteza reacţiei de hidroliză a donorului de ion de sulfură, respectiv, de descompunerea termică a compusului intermediar (tiosulfatul de plumb şi, respectiv, de argint).

Reacţiile de hidroliză ale tioacetamidei şi tioureei sînt descrise în literatură [16, 17] şi decurg după următoarele ecuaţii chimice:

$$CH_3-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3-COOH + H_2S + NH_3$$

$$H_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 + 2H_2O \rightarrow H_2S + 2NH_3 + CO_2$$

Hidroliza tioacetamidei şi a tioureei este favorizată de asigurarea mediului slab bazic în sistem.

Tiosulfatul reacţionează cu azotatul de plumb după următoarele reacţii chimice, descrise în litera tură [13]:

$$Na_2S_2O_3 + Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2NaNO_3 + PbS_2O_3$$

$$2Pb\,S_2O_3 \rightarrow PbS + PbS_3O_6 \text{ (tritionat de plumb)}$$

În acest caz, obţinerea sulfurii de plumb este condiţionată de descompunerea termică a tiosulfatului de plumb, cînd alături de produsul dorit, PbS, apare compusul oxigenat insolubil, practic de neînlăturat, tritionatul de plumb, care impurifică materialul electrodic.

Pe baza considerentelor expuse, s-au aplicat următoarele metode de lucru:

1. Precipitarea cu tioacetamidă în mare exces.

Experimentul a fost condus în două variante:

a) adăugarea amestecului de azotaţi de plumb şi argint, în soluţia de tioacetamidă, la rece, apoi încălzirea amestecului de reacţie (materiale electrodice TAA-*a*);

b) adăugarea soluţiei de tioacetamidă, la amestecul de azotaţi de plumb şi argint, la rece, apoi încălzirea amestecului de reacţie (materiale electrodice TAA-*b*);

2. Precipitarea cu tiouree în mare exces, prin adăugarea amestecului de azotaţi de plumb şi argint la soluţia de tiouree, urmată de alcalinizarea masei de reacţie. S-a obţinut materialul electrodic codificat TU.

3. Precipitarea cu tiosulfatul de sodiu a dus la obţinerea materialului electrodic codificat TS, care s-a realizat în mare exces de tiosulfat de sodiu.

Comportamentul electrozilor obţinuţi este prezentat în tabelul 2.

Rezultatele din tabel relevă rolul determinant al modului de obţinere a amestecului de sulfuri, în răspunsul electrodic.

Astfel, pentru toate materialele rezultate prin adăugarea amestecului de azotaţi de plumb şi argint, în agentul de precipitare donor de ioni de sulfură s-au obţinut electrozi cu răspuns practic nernstian (variantele TAA-*a* şi TU), varianta inversă ducînd la electrozi cu răspuns subnernstian (TAA-*b*).

În cazul precipitării cu tiosulfat de sodiu, se presupune că impurificarea cu tritionat de plumb, produsul secundar indezirabil al reacţiei de descompunere termică, face ca electrozii să aibă un răspuns nevalorificabil. Graficul din figura 2, prezintă, sintetic, răspunsul electrozilor obţinuţi cu cei trei reactivi de precipitare.

În scopul determinării corelaţiei dintre structura microcristalină a precipitatelor şi comportamentul electrozilor, s-a întreprins un studiu prin difracţie de raze X, pe aceste materiale.

Atît în cazul materialelor obţinute prin precipitare simultană (I), cît şi în cazul celor realizate prin precipitare omogenă (II), în difractogramele precipitatelor, sulfura de argint şi cea de plumb se regăsesc ca faze distincte, nemodificate. Sulfura de plumb cristalizează în sistemul cubic, cu feţe centrate, iar cea de argint, în sistemul hexagonal ca acanthyt.

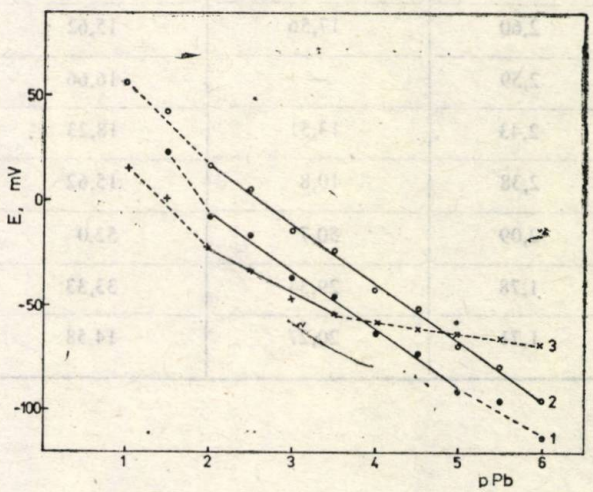


Fig. 2. Influenţa agentului de precipitare omogenă asupra funcţiei de electrod:
1 — tioacetamidă (TAA — a); *2* — tiouree (TU); *3* — tiosulfat (TS).

Tabelul 2

PREZENTAREA ŞI COMPORTAREA ELECTRODICĂ A MATERIALELOR OBŢINUTE PRIN PRECIPITAREA Pb^{2+} ŞI Ag^{+} CU TIOACETAMIDĂ, TIOUREE ŞI TIOSULFAT DE SODIU

Nr. crt.	Codul electrozilor	Domeniul de răspuns	Domeniul de funcţionare liniară	Raport, mV/pPb	Observaţie
1	TAA — *a*	$10^{-6} - 10^{-1}$ M	$10^{-5} - 10^{-2}$	27	
2	TAA — *b*	$10^{-6} - 10^{-1}$ M	$10^{-5} - 10^{-2}$	23	răspuns subnernstian
3	TU	$10^{-6} - 10^{-1}$ M	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-2}$	28	
4	TS	—	—	—	răspuns nevalorificabil

Pentru materialele obținute prin precipitare omogenă, s-a realizat o estimare cantitativă a valorilor intensităților relative *Ir* pentru aceeași distanță reticulară *d*. Tabelul 3 sintetizează aceste rezultate. Se constată că, pentru pulberea TU, acestea au valorile mai mici, deci rețeaua cristalină a amestecului codificat TU este mai defectuoasă decît a materialului TAA-*a*.

Corelînd această observație cu comportamentul electrozilor, se poate conchide că materialul electrodic este cu atît mai propice, cu cît rețeaua cristalină a precipitatelor realizate este mai dezordonată.

În concluzie, studiul preparativ a permis realizarea unui electrod EMIS-Pb cu caracteristici optime de răspuns față de ionii Pb^{2+}.

În cazul de față, materialul electrodic din care s-au realizat electrozi de tip TU, pentru a cărui obținere s-au stabilit condițiile optime de lucru în fiecare etapă, a permis o funcționare practic nernstiană a membranelor Pb-sensibile, într-un larg interval de concentrație (10^{-2} — 10^{-5}M Pb^{2+}).

Modul de lucru concret, raportul molar al ionilor Pb^{2+} și Ag^{2+} din precipitatele rezultate, regimul termic de obținere al acestora, condiționarea termică (în unele cazuri), adaosul de teflon pentru realizarea membranei sensibile, modul de desfășurare a reacției de precipitare, toate acestea condiționează obținerea unor materiale electrodice corespunzătoare.

Tabelul 3

REZULTATELE INTERPRETĂRII SPECTRELOR DE DIFRACȚIE DE RAZE X

d, Å	Intensitatea relativă	
	materialul TU	materialul TAA — *a*
3,42	81,0	78,1
3,07	13,51	15,1
2,97	100	100
2,83	12,16	14,58
2,66	—	8,33
2,60	17,56	15,62
2,59	—	16,66
2,43	13,51	18,23
2,38	10,8	15,62
2,09	50,7	52,0
1,78	29,33	33,33
1,71	20,27	14,58

Bibliografie

1. FRANT, M. S. și ROSS, J. W. Brevet R.F.G. nr. 1 942 379, 1970.
2. HIRATA, H. și HIGASHIYAMA, K., Anal. Chim. Acta, 54, 1971, p. 415.
3. ITO, K., MATSUDA, N., MEADA, T., IIDA, T. și NAKAGAWA, G., Denki Kagaku, 47, nr. 4, 1979, p. 220.
4. MASCINI, M. și LIBERTI, A., Anal. Chim. Acta, 60, 1972, p. 405,
5. HEIJNE, G.J.M., Van der LINDEN, W. E. și BOEF, G., Anal Chim. Acta, 100, 1978, p. 193.
6. HANSEN, E. H. și RŮZIČKA, J., Anal. Chim. Acta, 72, 1974, p. 365.
7. CZABAN, J. D., RECHNITZ, G. A. ,Anal. Chem. 45, 1973, p. 471.
8. ZHU YAUN, BAO, YU,RUNUIM, LIU YUAN XING, JIN, TINQHUT, Fenxi Huaxue, 10, nr. 9, 1982, p. 548. A.A. 45, I. J. 192, 1983.
9. VLASOV, YU, G., BYCHKOV, E. A., SEGIN, A. V., Zh. Anal. Chim., 40, nr. 10, 1985, p. 1839; A. A. 48, 8 j 183, 1986.
10. NETO, G. O., SERRANO, S. H. P. și NEVES, E.F.A., Anal. Lett., 20 (9) 1987, p. 1363; A.A. vol 50, 4J 130, 1988.
11. HEIJNE, G. J. M. și Van der LINDEN, W. E., Anal Chim. Acta. 93, 1977, p. 99.
12. BARBAS, A. M. G., Del RIO, G. Quim, Anal. (Barcelona) 6, nr. 2, 1987, p. 136; A. A. 50, 6 J 160, 1988.
13. PASCAL, P., ,,Nouveau traité de Chemie minérale", Ed. Masson et Cie, Paris, 1959.
14. LINGNER, H., HOPÎRTEAN, E., HORN, M. și COSMA, V., Brevet R.S.R., nr. 87517, 1985.
15. COSMA, V., HOPÎRTEAN, E., LINGNER, H. și LITEANU, C. Rev. Chim. (București), 37, nr. 2, 1986, p. 138.
16. ***,,Organicum", VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
17. NENIȚESCU, C. ,,Chimia Organică," Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973.

Intrat în redacție: 15.III.1989

brevet

CATALIZATOR PENTRU SINTEZA HIDROCARBURILOR OLEFINICE C_2-C_4 DIN AMESTECURI CO/H_2 ȘI PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA ACESTUIA

Brevet RO nr. 96 705

Invenția se referă la un catalizator pe bază de fier cu adaosuri de K, Cu, SiO_2, pentru conversia gazului de sinteză la hidrocarburi olefinice, în special C_2-C_4. Principiul de bază al invenției se referă la mixarea hidroxidului de fier sau a oxizilor de fier (Fe_2O_3, Fe_3O_4) cu SiO_2 (amosil) și sărurile celorlalte componente în prezență de bicarbonat sau carbonat de amoniu, urmată de uscarea pastei, predescompunere, fasonare prin extrudere, calcinare și reducere. Catalizatorul obținut se caracterizează printr-o selectivitate ridicată la hidrocarburi olefinice, în special C_2-C_4 utilizate drept materie primă pentru industria petrochimică.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

— la prepararea catalizatorului, pentru componenta principală, fierul, se utilizează materii prime ușor accesibile, de proveniență industrială (hidroxid de fier sau oxizi de fier) și nu necesită utilaje speciale pentru prepararea lor;

— se elimină operațiile de filtrare și spălare, avînd drept rezultat micșorarea gradului de poluare al apelor reziduale de la fabricarea de catalizatori;

— se asigură un grad înalt de reproductibilitate a șarjelor de catalizator și o bună rezistență mecanică.

Cerere de brevet nr. 126 436
Data înregistrării: 05.01.87
Data publicării: 21.02.89
Int. Cl.[4]: B 01 J 23/78

Solicitant: Institutul de Energetică Chimică și Biochimică, București
Titular: Combinatul Chimic, Craiova

TIBERIU DANCIU
EMIL DANCIU

Echilibrul lichid—vapori în sisteme unare

I. Ecuație pentru corelarea presiunilor de vapori

C.Z.: 541.123.2

Se propune o ecuație generală în mărimi reduse pentru corelarea datelor de presiuni de vapori și o formă restrînsă a acesteia împreună cu un algoritm, care permite atît calculul parametrilor ecuației, cît și o evaluare mai exactă a temperaturii normale de fierbere și a presiunii critice pentru substanțe la care există date experimentale suficiente și corecte. Sînt prezentate rezultatele aplicării algoritmului pentru CH_3OH și C_2H_5OH.

A general equation with dimensionless variables for the correlation of vapor pressures data and a restricted form of this equation are proposed together with an algorithm permitting both the calculation of the equation parameters and the more accurate evaluation of the normal boiling temperature and of the critical pressure for substances for which enough accurate experimental data exist. The results of the application of this algorithm for CH_3OH and C_2H_5OH are presented.

Предлагается общее уравнение в сокращенных величинах для корреляции данных по давлениям паров и ограниченная форма этого уравнения вместе с алгоритмом, который позволяет как выполнять расчёт параметров уравнения так и оценивать более точно нормальную температуру кипения и критическое давление для веществ, для которых имеются в достаточном количестве правильные экспериментальные данные. Представлены результаты применения этого алгоритма для CH_3OH и C_2H_5OH.

Presiunea de vapori (de saturație) a unei substanțe pure este o mărime fizică necesară în calculul echilibrelor lichid—vapori, în evaluarea entalpiilor de vaporizare și în modelarea unor procese din industria chimică (evaporare, condensare, uscare).

Există un număr considerabil de ecuații pentru estimarea și corelarea presiunilor de vapori. Interesul pentru obținerea unor noi ecuații este, totuși, în creștere, în special pentru acoperirea unor domenii cît mai largi de temperatură. Sînt căutate în prezent forme de ecuații care să asigure o bună corelare a datelor experimentale de la punctul triplu la punctul critic al unei substanțe date.

Pornind de la egalitatea potențialului chimic și, deci, a temperaturii și a presiunii în fazele lichid și de vapori ale unei substanțe pure la echilibru termodinamic, se obține ecuația riguroasă Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T\Delta V} = \frac{\Delta H_v P}{\Delta Z_v RT^2} \qquad (1)$$

sau:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R\Delta Z_v} \qquad (2)$$

în care:

P este presiunea de vapori, atm;
T — temperatura absolută, K;
$\Delta V = V_v - V_L = (Z_v - Z_L)\,RT$ — variația volumului molar la vaporizare, m³/kmol;
ΔH_v — entalpia molară de vaporizare kcal/kmol;
R — constanta universală a gazelor, kcal/kmolK;
$Z_j = PV_j/RT\,(j = V, L)$ — factori de compresibilitate pentru vapori și lichid.

Ecuațiile pentru estimarea și corelarea datelor de presiuni de vapori se bazează, în marea majoritate a cazurilor, pe integrarea ecuației (1), cu diferite ipoteze privind dependențele $\Delta H_v(T)$, $\Delta Z_v(T)$ sau $(\Delta H_v / \Delta Z_v)(T)$. Pentru domenii înguste de temperatură și îndepărtate de punctul critic, domenii în care atît ΔH_v, cît și ΔZ_v depind slab de temperatură ($\Delta Z_v \to 1$), se utilizează încă ecuațiile simple Clapeyron cu două constante și, în special, Antoine cu 3 constante. Pentru domeniul presiunilor cuprinse între 10 și 1500 Torr, ecuația Antoine este absolut satisfăcătoare, în special dacă datele experimentale din care s-au calculat constantele A, B și C sînt destul de precise [1].

Relativ recent, într-o compilație de mare întindere [2], ecuația Antoine este folosită pentru corelarea tuturor datelor existente pentru o substanță dată

Ing. TIBERIU DANCIU, ICECHIM—București. Centrul de Chimie Fizică.
Prof. dr. ing. EMIL DANCIU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

însă cu valori A, B și C diferite pe mai multe ($1 \div 6$) domenii de presiune ale aceleiași substanțe.

Pentru întregul domeniu de coexistență a celor două faze de echilibru, W a r i n g [3] a arătat că o reprezentare satisfăcătoare a curbei $P(T)$ este posibilă printr-o ecuație cu minimum 4 constante. A m b r o s e [4] compară performanțele a 3 ecuații cu mai mult de 3 parametri ajustabili și recomandă ecuația lui W a g n e r [5] care nu pleacă de la ecuația (1) și conține 4 parametri pe lîngă coordonatele punctului critic. În vederea estimării parametrilor ecuației Wagner, W i l l m a n și T e j a [6] au folosit conceptul de număr efectiv de atomi de carbon (ECM) corelat, la rîndul lui, cu temperatura normală de fierbere, T_0. Pentru o mai adecvată reprezentare a datelor experimentale în coordonate $\ln P(1/T)$ — curbă în S cu punctul de inflexiune situat între temperatura T_0 și cea critică, T_c [7] — relațiile rezultate prin integrarea ecuației (1) cu simplificări drastice au fost completate cu un termen în T^m. Astfel, R i e d e l [8] propune pentru m valoarea 6, iar ecuația cu 4 parametri rezultată a fost aleasă de G u p t e și D a u b e r t [9] ca punct de plecare într-un model de evaluare bazat pe principiul stărilor corespondente cu 4 parametri (T_c, P_c, raza de girație și momentul de dipol redus), model destinat corelării presiunilor de vapori la substanțe polare.

În considerațiile critice pe care W i l s a k și T h o d o s le fac asupra a 4 ecuații clasice (Clapeyron, Rankine, Kirchhoff și Antoine), este demonstrată necesitatea introducerii unui termen în T^m în care m este determinat din date experimentale împreună cu cele 4 constante ale fiecărei ecuații printr-o analiză de regresie neliniară [10]. În fine, pentru evaluarea parametrilor ecuațiilor $P(T)$ din cît mai puține date experimentale, se apelează la condițiile critice propuse de P l a n k și R i e d e l [11] ca în corelațiile propuse de G u p t e și D a u b e r t [9] și de X u Z h o n g [12].

În lucrare se propune o ecuație generală în mărimi reduse și o formă restrînsă a acesteia care, prin folosirea a trei restricții asociate unui algoritm adecvat de ajustare, conduce nu numai la calcule tot atît de precise ca și ecuațiile menționate, ci și la posibilitatea unei evaluări mai exacte a mărimilor T_0 și P_c pentru substanțe la care există suficiente și corecte date experimentale, în special în regiunea punctului normal de fierbere și cea apropiată de punctul critic.

Ecuația generală

Pentru a ține seamă de variația neliniară a raportului $\Delta H_v/\Delta Z_v$, cel puțin în domeniul de temperaturi reduse, $T_r = T/T_c$, cuprins între 0,7 și 1, și de faptul că, deși la $T_r = 1$, $\Delta Z_v = 0$ și $\Delta H_v = 0$, raportul $\Delta H_v/\Delta Z_v > 0$ [11], se propune dezvoltarea polinominală generală:

$$\frac{\Delta H_v}{\Delta Z_v} = \beta + \gamma T + \delta T^2 + \varepsilon T^3 + \ldots + \nu T^n \quad (3)$$

Prin înlocuire în ecuația (1) și integrare se obține:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 + \ldots + NT^m \quad (4)$$

în care:

A este constanta de integrare:

$B = -\beta/R$, $C = \gamma/R$;

$D = \delta/R$, $E = \varepsilon/2R$,

$N = \nu/(n-1)R$ și $m = n-1$.

Ecuația (4) este suficient de generală ca să conțină, drept cazuri particulare, multe ecuații frecvent utilizate. Astfel, se obține prin trunchierea ecuației (4):

— după al doilea termen, ecuația Clapeyron;

— după al treilea termen, ecuația Kirchhoff;

— după al cincilea termen, ecuația Miller [13] care, pe bază de considerente asupra teoriei cinetice a fluidelor poliatomice, poate fi redusă la o ecuație cu 2 parametri ajustabili [14];

— după al treilea termen, dar cu reținerea termenului în T^6, ecuația Riedel [8];

— după al treilea termen, dar cu reținerea termenului general în T^m, una dintre ecuațiile studiate de W i l s a k și T h o d o s [10];

— ca atare și aplicată ca ecuație trunchiată după termenul în T^4, ecuația Xu Zhong [12].

Ecuația (4) poate fi restrînsă ca număr de termeni și trecută în formă redusă aplicînd restricții uzuale.

Astfel, luînd punctul critic ca punct obligat pe curba $P(T)$, cînd:

$$A = \ln P_c - \left(\frac{B}{T} + C \ln T_c + DT_c + ET_c^2 + \ldots + NT_c^m\right) \quad (5)$$

și, introducînd variabilele reduse, se obține:

$$\ln P_r = \frac{B}{T_c}\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) + C \ln T_r + D T_c (T_r - 1) + \ldots + NT_c^m \left(T_r^m - 1\right) \quad (6)$$

Prin introducerea parametrului Riedel:

$$\alpha \equiv \frac{\mathrm{d} \ln P_r}{\mathrm{d} \ln T_r} = -\frac{B}{T_c}\frac{1}{T_r} + C + D T_c T_r + \ldots + m N T_c^m T_r^m \quad (7)$$

și a restricției empirice Plank-Riedel [11], conform căreia:

$(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T_r)_{Tr=1} = 0$, se obține:

$$B = -\left(DT_c^2 + \ldots + m^2 N T_c^{m+1}\right) \quad (8)$$

care, înlocuit în (5), duce la:

$$A = \ln P_c - C \ln T_c + 3 E T_c^2 + \ldots + (m^2 - 1) NT_c^m \quad (9)$$

iar în ecuația (6), la:

$$\ln P_r = C \ln T_r + DT_c\left[T_r - 1 - \left(\frac{1}{T_r} - 1\right)\right] + \ldots + NT_c^m\left[T_r^m - 1 - m^2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)\right] \quad (10)$$

Scrisă în formă condensată, ecuația (10) devine:

$$\ln P_r = a_0 \ln T_r + \sum_{s=1}^{m} a_s \theta_s \quad (11)$$

în care:

$$\theta = T_r^s - 1 - s^2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right) \text{ şi}$$

$$a_0 = C,\ a_1 = DT_c, \ldots,\ a_m = NT_c^m,$$

din care pot fi calculaţi, ţinînd seama şi de (8) şi (9), coeficienţii ecuaţiei (4) şi, apoi cei ai ecuaţiei (3).

În principiu, dispunînd de date experimentale P—T sigure, pentru o bună corelare se pot determina prin metode de regresie multiplă, un număr de coeficienţi [şi deci, de termeni în ecuaţia (11)] conform cu precizia dorită.

Ecuaţia restrînsă

Din studiile comparative întreprinse, rezultă că se obţine o precizie de calcul comparabilă cu precizia determinărilor experimentale, în special avîndu-se în vedere precizia de măsurare a presiunilor de vapori, cu un număr relativ redus de termeni în ecuaţia (11). În cele ce urmează autorii îşi propun să arate performanţa unei ecuaţii (11) restrînsă doar la primul termen şi la termenul care conţine pe T^m şi în care exponentul m rămîne a fi determinat împreună cu coeficientul a_m. Un algoritm de calcul adecvat va permite şi ajustarea temperaturii normale de fierbere, T_0 şi a presiunii critice, P_c, la cele mai probabile valori rezultate din datele experimentale disponibile.

Ecuaţia (11), restrînsă la doi termeni în membrul drept, se scrie sub forma:

$$\ln P_r = a_0 \ln T_r + a_m\left[T_r^m - 1 - m^2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)\right] \quad (12)$$

Coeficienţii a_0 şi a_m pot fi determinaţi prin regresie liniară dacă se adoptă un algoritm de căutare directă a exponentului m. Deoarece punctul normal de fierbere (T_0 la $P_0 = 1$ atm), este, de regulă, determinat cu precizie mare, ca de altfel şi datele din jurul acestui punct, a_0 poate fi eliminat cu:

$$a_0 = \frac{\ln P_{r,0}}{\ln T_{r,0}} - \frac{a_m}{\ln T_{r,0}}\left[T_{r,0}^m - 1 - m^2\left(\frac{1}{T_{r,0}} - 1\right)\right] \quad (13)$$

Cu această expresie pentru a_0, ecuaţia (12) devine:

$$Y = a_m X \quad (14)$$

în care:

$$Y = \frac{\ln P_r}{\ln T_r} - \frac{\ln P_{r,0}}{\ln T_{r,0}}$$

$$X = \frac{1}{\ln T_r}\left[T_r^m - 1 - m^2\left(\frac{1}{T_r} - 1\right)\right] - \frac{1}{\ln T_{r,0}}\left[T_{r,0}^m - 1 - m^2\left(\frac{1}{T_{r,0}} - 1\right)\right].$$

Dacă se alege arbitrar valoarea lui m (de exemplu, în ecuaţia Riedel [7] $m = 6$), a_m poate fi determinat, în principiu, dintr-o singură pereche de valori (P, T) suplimentară. Este preferabilă determinarea simultană a coeficientului a_m şi a exponentului m dintr-un set de determinări experimentale cît mai exacte pentru o substanţă dată. În acest scop s-a apelat la un algoritm de căutare directă a exponentului m, a cărui valoare este îmbunătăţită prin încercări pînă la valoarea optimă obţinută prin minimizarea mediei abaterilor relative ale valorilor calculate, faţă de cele experimentale, medie frecvent folosită pentru compararea performanţelor diferitelor tipuri de ecuaţii $P(T)$. Pentru o valoare m aleasă, se calculează media valorilor a_{mj} din cele n_e perechi P_i, T_i disponibile, altele decît perechile (P_0, T_0) şi (P_c, T_c), cu una dintre relaţiile (15) ($j = 1, 2$):

$$\bar{a}_{m,1} = \frac{1}{n_e}\sum_{i=1}^{n_e}\frac{Y_i}{X_i} \quad (15\ a)$$

$$\bar{a}_{m,2} = \frac{\sum_{i=1}^{n_e} Y_i X_i}{\sum_{i=1}^{n_e} X_i^2} \quad (15\ b)$$

Abaterile valorilor a_{mi} de la valoarea medie $\bar{a}_{mj}$, ε_{ai}, eventual abaterea-standard σ_a, reprezintă o măsură a performanţei ecuaţiei (14) pentru valoarea m aleasă. Abaterile individuale permit o selecţie a datelor (eliminarea celor care dau abateri peste o valoare acceptată) şi o ajustare a valorilor T_0 şi P_c după tendinţele arătate de perechile de valori P_i, T_i situate în regiunea punctului normal de fierbere (T_0) şi în apropierea punctului critic (P_c, T_c). Pornind de la constatarea că P_c se determină cu precizie mai scăzută decît T_c, Ambrose [4] recomandă ca $\ln P_c$ să figureze în membrul drept al ecuaţiei şi să se determine astfel prin relaţia de corelare rezultată. În acest scop, ecuaţia (12), cu condiţia $T = T_0$ la care $P = P_0$, se aduce la forma:

$$y = a_0 + a_m x \quad (16)$$

în care:

$$y = \frac{\ln \frac{P_r}{P_{0,r}}}{\ln \frac{Tr}{T_{r,0}}};\quad x = \frac{T_r^m - T_{r,0}^m - m^2\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_{r,0}}\right)}{\ln \frac{T_r}{T_{r,0}}}$$

şi care permite calculul presiunii critice din:

$$\ln P_c = \ln P_0 - a_0 \ln T_{r,0} - a_m\left[T_{r,0}^m - 1 - m^2\left(\frac{1}{T_{r,0}} - 1\right)\right] \quad (17)$$

Coeficienţii a_0 şi a_m şi exponentul m se determină simultan cu algoritmul de căutare directă pentru m şi cu metoda celor mai mici pătrate pentru a_0 şi a_m, fie cu ponderi egale pentru datele experimentale disponibile, fie cu ponderi calculate pornind de la relaţia (4) cu care se defineşte funcţia:

$$\varphi = (\ln P - A)\,T - (B + C\,T \ln T + \cdots + N\,T^{m+1}) \quad (18)$$

şi din care:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P} = \frac{T}{P} \quad (19\ a)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = \frac{B}{T} - (C + \cdots + m\,N\,T^m) \quad (19\ b)$$

Avîndu-se în vedere că la creşterea temperaturii T în cadrul aceluiaşi ordin de mărime, presiunea P poate creşte cu cîteva ordine de mărime, se propune pentru estimarea erorilor [4]:

$$S_P = 10^{-3}\,P\,\text{atm}; \quad S_T = 0{,}1;\ 0{,}01 \text{ sau } 0{,}001\ \text{K}$$

conform numărului de cifre după virgulă date de diferiţi autori pentru valorile de temperatură. Relaţia de definiţie a ponderii W_i este:

$$W_i = \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P}\right)^2 S_P^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)^2 S_T^2\right]^{-1}$$ care, ţinînd seama

de (12) şi introducînd pe S_p, devine:

$$W_i = \left\{T^2 \cdot 10^{-6} + \left[a_0 + a_m\left(\frac{m^2}{T_r} + m\,T_r^m\right)\right]^2 S_T^2\right\}^{-1} \tag{20}$$

În comparaţia menţionată anterior, Wilsak şi Thodos [10] au folosit ecuaţia cu 4 termeni în membrul drept pentru corelarea datelor experimentale existente la argon şi *n*-heptan, sub forma:

$$\ln P_r = a + \frac{b}{T_r} + c \ln T_r + dT_r^m \tag{21}$$

în care coeficienţii a, b, c, d şi exponentul m au fost obţinuţi fără vreo restricţie prin analiză de regresie neliniară. Impunînd restricţiile aplicate pentru deducerea ecuaţiei (12) valorilor parametrilor a, b, c, d pentru cele două substanţe satisfac, cu o precizie ridicată, următoarele relaţii între coeficienţi şi exponent:

— curba trece prin punctul critic ($T_r = P_r = 1$):

$$a = -(b + d) \tag{22}$$

— ecuaţia satisface condiţia Plank-Riedel:

$$b = -m^2 d = -m^2 a_m$$
$$a = (m^2 - 1)\,d, \quad d = a_m \tag{23}$$

Şi din această constatare rezultă că restricţiile pot fi aplicate, fără o alterare sensibilă a preciziei de calcul, în ecuaţiile simplificate (14) şi (16).

Alte mărimi calculabile cu ecuaţia (12)

Parametrul Riedel la punctul critic, α_c, se calculează prin derivarea ecuaţiei (12) din:

$$\alpha \equiv \frac{\mathrm{d} \ln P_r}{\mathrm{d} \ln T_r} = a_0 + m\,a_m\left(T_r^m + \frac{m}{T_r}\right) \tag{24}$$

care, cu condiţia $T_r = 1$, conduce la:

$$\alpha_c = a_0 + m(1 + m)\,a_m \tag{25}$$

Căldura de vaporizare ΔH_v se poate evalua din criteriul ψ [11], definit prin:

$$\psi = -\frac{\mathrm{d} \ln P_r}{\mathrm{d}(1/T_r)} = \frac{\Delta H_v}{\Delta Z_v R\,T_c} = a_0\,T_r + m\,a_m\left(T_r^{m+1} + m\right) \tag{26}$$

cu condiţia cunoaşterii dependenţei $\Delta Z_v(T_r)$, eventual dintr-o ecuaţie de stare.

Temperatura în punctul de inflexiune al curbei $\ln P_r(1/T_r)$, T_{ri}, se obţine din anularea derivatei:

$$-\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}(1/T_r)} = \frac{\mathrm{d}^2 \ln P_r}{\mathrm{d}(1/T_r)^2} = a_0 T_r^2 + m\,(m+1)\,a_m\,T_r^{m+2} \tag{27}$$

care conduce la:

$$T_{r,i} = \left(-\frac{a_0}{m(m+1)\,a_m}\right)^{1/m} \tag{28}$$

Aceeaşi expresie pentru $T_{r,i}$ se obţine şi prin anularea derivatei:

$$\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\,T_r} = \frac{1}{T_r^2} = \frac{\mathrm{d}^2 \ln P_r}{\mathrm{d}\,(1/T_r)^2} = a_0 + m\,(m+1)\,a_m\,T_r^m \tag{29}$$

întrucît punctul de inflexiune al curbei $\ln P_r(1/T_r)$ corespunde valorii minime a criteriului ψ (şi, deci, a raportului $\Delta H_v/\Delta Z_v$) în diagrama $\psi\,(T_r)$.

Factorul acentric Pitzer [15] rezultă din relaţia de definiţie:

$$\omega = -\lg P_r \mid_{T_r = 0{,}7} - 1 = (\ln 10)^{-1}\,[0{,}356675\ a_9 -$$
$$- a_m\,(0{,}7^m - 1 - 0{,}42857\ m^2)] - 1 \tag{30}$$

Exemple

Verificarea performanţelor ecuaţiilor (14) şi (16), împreună cu testarea eficienţei algoritmului de căutare a exponentului m şi de ajustare a valorilor T_0 şi P_c, transpus într-un program conversaţional, s-a executat cu date experimentale pentru hidrocarburi, compuşi halogenaţi şi, în special, alcooli monohidroxilici, care, datorită polarităţii şi asocierii în faza lichidă introduc complicaţii în corelarea $P(T)$. În cele ce urmează autorii se vor limita la metanol şi etanol, folosind date publicate de Ambrose şi Sprake [16, 17), chiar dacă acestea au fost determinate la etape diferite: 1970 — presiuni subatmosferice, 1975 — presiuni supraatmosferice.

a. Metanol

1. Folosind ecuaţiile de corelare propuse de autori s-au eliminat cîteva date în domeniul în care cele două serii de determinări se suprapun. S-au selectat astfel 36 perechi de valori T—P.

2. După procedura adoptată în literatură [2], s-a împărţit seria de determinări reţinută în 4 domenii cu suprapuneri reduse. Aceste domenii s-au corelat cu ecuaţii de tip Antoine distincte, în care constantele A, B şi C s-au calculat cu metoda celor mai mici pătrate, ponderată conform indicaţiilor din lucrarea [1]. S-au utilizat următoarele estimaţii ale erorilor:

— pentru domeniul 0,1—1,5 atm: $S_T = 10^{-3}$K; $S_p = 5 \cdot 10^{-4}\,P$ atm

— pentru domeniile $1 \div 5$ atm, $3{,}5 \div 33$ atm şi $20 \div 79{,}912$ atm: $S_T = 10^{-2}$ K; $S_p = 10^{-3}\,P$ atm.

Seturile de constante şi abaterile medii absolute, $\bar{\varepsilon}_p = \left[\sum_1^{n_e}\left(P_{exp,i} - P_{calc,i}\right)\right]/n_e$ sînt redate în diagrama din figura 1. Se constată că, dacă pentru presiuni atmosferice ecuaţia Antoine este pe deplin satisfăcătoare, pentru ultimul domeniu care conţine şi presiunea critică această ecuaţie este nesatisfăcătoare ($\bar{\varepsilon}_p$ creşte cu aproape 3 ordine de mărime).

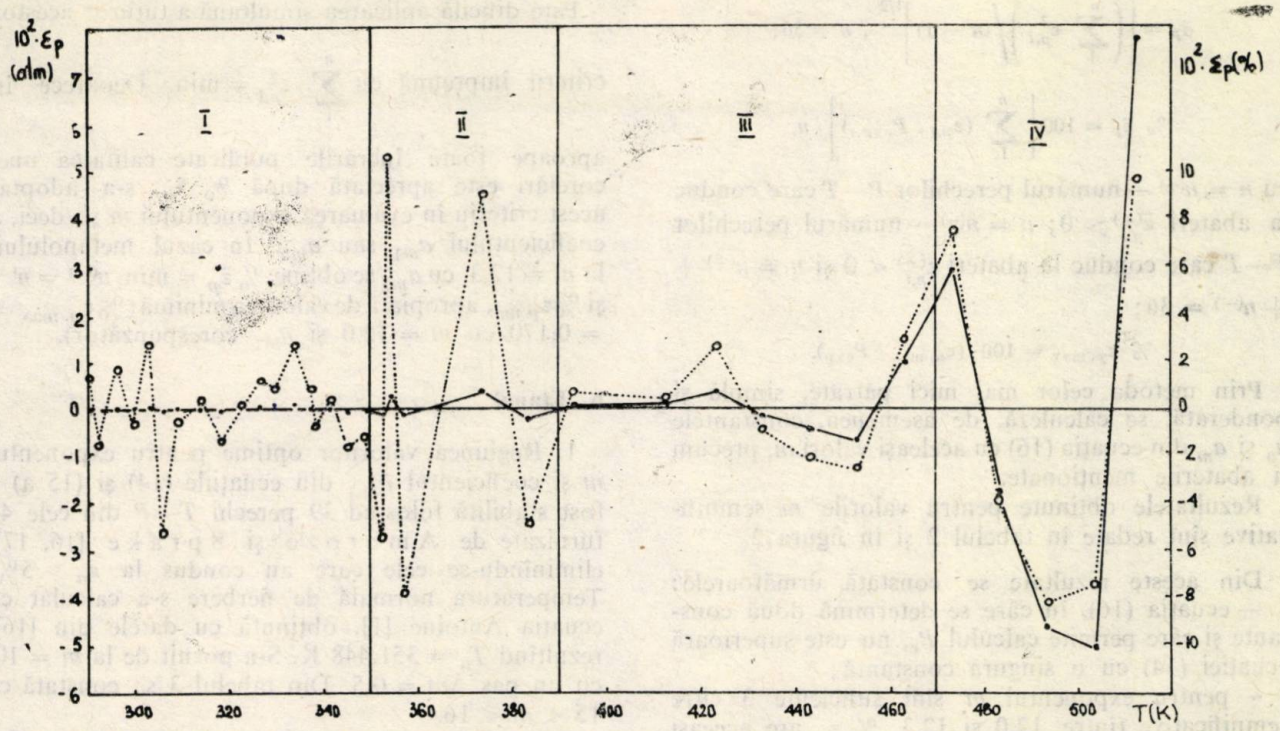


Fig. 1. Abateri εp absolute (•) şi relative (o) la corelarea datelor $P-T$ cu ecuaţii Antoine pe domenii pentru CH_3OH:

I. $A = 5{,}20926$; $B = 1587{,}45$; $C = 32{,}9606$ $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}74 \cdot 10^{-4}$ atm; $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}014\%$

II. $A = 5{,}14774$; $B = 1548{,}50$; $C = 36{,}8885$ $\bar{\varepsilon}_p = 20{,}0 \cdot 10^{-4}$ atm; $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}076\%$.

III. $A = 5{,}22422$; $B = 1608{,}26$; $C = 29{,}5843$ $\bar{\varepsilon}_p = 38{,}9 \cdot 10^{-4}$ atm; $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}017\%$.

IV. $A = 6{,}18160$; $B = 2549{,}62$; $C = -83{,}1465$ $\bar{\varepsilon}_p = 447 \cdot 10^{-4}$ atm; $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}073\%$.

Pentru întregul domeniu $\bar{\varepsilon}_p = 74{,}85 \cdot 10^{-4}$ atm; $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}032\%$

3. Localizarea valorilor optime ale exponentului m şi coeficientului a_m din ecuaţia (14) s-a iniţializat de la valoarea $m = 6$ folosind expresia (15 a) pentru a_m şi un pas $\Delta m = +0{,}5$. În acest scop, din cele 36 de perechi $P-T$ între care se adoptă pentru T_0 valoarea rezultată din ecuaţia Antoine, iar pentru punctul critic valorile experimentale, cele două puncte fiind puncte obligate, se elimină 4 perechi situate în imediata vecinătate a punctului normal de fierbere, deoarece acestea conduc la abateri $\varepsilon_{a,i} = a_{m,1,i} - \bar{a}_{m,1}$, mari. Această observaţie este valabilă şi pentru alte substanţe. Se calculează $a_{m\,1,i}$, $a_{m,2,i}$ şi abaterea standard

$$\sigma_a = \left\{ \left[\sum_1^{n_e} a_{m,1,i}^2 - \left(\sum_1^{n_e} a_{m,1,i} \right)^2 \Big/ n_e \right] \Big/ (n_e - 1) \right\}^{1/2},$$

în care $n_e = 32$ pentru seria de valori m pînă ce se depăşeşte σ_a minim. În tabelul 1 sînt redate aceste valori în regiunea din vecinătatea acestui minim.

Se constată că valoarea optimă pentru m se află în intervalul $12{,}5 < m < 13$, interval în care $\bar{a}_{m1} = \bar{a}_{m2}$. Criteriul valorii $\sigma_{a,\min}$ nu este un criteriu absolut, cu atît mai mult cu cît T_0 şi P_c nu au fost încă ajustate după tendinţa generală de variaţie $P(T)$.

4. Folosind în ecuaţia (14) exponentul $m = 12{,}5$, după cîteva ajustări, s-au adoptat pentru temperatura normală de fierbere valoarea $T_0 = 337{,}698$ K (din ecuaţia Antoine rezultă $T_0 = 337{,}697$ K), iar pentru presiunea critică valoarea $P_c = 79{,}905$ atm

Tabelul 1

DOMENIUL VALORILOR OPTIME PENTRU EXPONENTUL m ÎN EC. (12) PENTRU METANOL

	m		
	12	12,5	13
$\bar{a}_{m,1}$	0,074643	0,068380	0,062878
$\bar{a}_{m,2}$	0,074891	0,068429	0,062765
σ_a	0,000366	0,000291	0,000322

(faţă de valoarea experimentală [17] egală cu 79,912 atm). Cu aceste valori, în regiunea temperaturii T_0 abaterile absolute, $\varepsilon_p = P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}$, trec de la valori pozitive mici, prin zero la $P_0 = 1$ atm, la valori negative mici pentru $P > 1$ atm, iar în apropiere de $T_c = 512{,}64$ K, adoptată ca exactă, aceste abateri trec de la valori tot mai mici la valoarea zero pentru presiunea critică ajustată. O altă valoare m, apropiată, însă, de valoarea aleasă, duce la aceleaşi valori T_0 şi P_c ajustate.

5. Se reia calculul de la punctul (3) cu noile valori T_0 şi P_c în intervalul $12 < m < 13$, cu un pas $\Delta m = 0{,}1$. Se calculează, cu fiecare $\bar{a}_{m.j}$ obţinută din ecuaţiile (15 *a*, *b*) ($j = 1{,}2$):

$$\%\ \varepsilon_{a,\max} = 100\,|\,(a_{m,1\,\max} - \bar{a}_{m,1})\,|\,/\,\bar{a}_{m,1};$$

$$\bar{\varepsilon}_p = \left[\sum_1^n (P_{\text{exp},i} - P_{\text{calc},i}) \right] / n,\ n = 36;$$

$$\sigma_p = \left[\left(\sum_1^n \varepsilon_{p,i}^2\right)\Big/(n-1)\right]^{1/2}, \quad n = 36;$$

$$\%\ \bar{\varepsilon}_p = 100\left[\sum_1^n (\varepsilon_{p,i} / P_{exp,i})\right] / n,$$

cu $n = n^{(+)}$ — numărul perechilor P—T care conduc la abateri $\varepsilon_{p,i}^{(+)} > 0$; $n = n^{(-)}$ — numărul perechilor P—T care conduc la abateri $\varepsilon_{p,i}^{(-)} < 0$ şi $n = n^{(+)} + n^{(-)} = 36$;

$$\%\ \varepsilon_{p,\max} = 100\ (\varepsilon_{p,\text{mex}} / P_{\text{exp}}).$$

Prin metoda celor mai mici pătrate, simplă şi ponderată, se calculează, de asemenea, constantele a_0 şi a_m din ecuaţia (16) cu aceleaşi valori m, precum şi abaterile menţionate.

Rezultatele obţinute pentru valorile m semnificative sînt redate în tabelul 2 şi în figura 2.

Din aceste rezultate se constată următoarele:

— ecuaţia (16), în care se determină două constante şi care permite calculul P_c, nu este superioară ecuaţiei (14) cu o singură constantă;

— pentru exponentul m sînt suficiente 3 cifre semnificative (între 12,0 şi 12,3, $\%\ \varepsilon_p$ are aceeaşi valoare).

6. Valoarea optimă pentru m (şi deci pentru a_m) poate fi selectată după criteriile:

$$\bar{\varepsilon}_p = \min;$$

$$\%\ \bar{\varepsilon}_p^{(+)} \simeq \%\ \bar{\varepsilon}_p^{(-)} \text{ şi } n^{(+)} \simeq n^{(-)};$$

$$\%\ \bar{\varepsilon}_p = \min,\ \%\ \varepsilon_{p,\max} = \min.$$

Este dificilă aplicarea simultană a tuturor acestor criterii împreună cu $\sum_1^n \varepsilon_{p,i}^2 = \min$. Deoarece în aproape toate lucrările publicate calitatea unei corelări este apreciată după $\%\ \varepsilon_p$, s-a adoptat acest criteriu în evaluarea exponentului m şi, deci, a coeficientului a_{m1} sau a_{m2}. În cazul metanolului, la $m = 12,3$, cu a_{m2} se obţine $\%\ \bar{\varepsilon}_p = \min$, $n^{(+)} = n^{(-)}$ şi $\%\ \varepsilon_{p,\max}$ apropiată de valoarea minimă ($\%\ \varepsilon_{p,\max} = 0,170$ cu $m = 12,0$ şi $\bar{a}_{m1}$ corespunzător).

b. Etanol

1. Regiunea valorilor optime pentru exponentul m şi coeficientul $\bar{a}_{m,1}$ din ecuaţiile (14) şi (15 a) a fost stabilită folosind 39 perechi T—P din cele 47 furnizate de Ambroze şi Sprake [16, 17], eliminîndu-se cele care au condus la $\varepsilon_a > 5\%$. Temperatura normală de fierbere s-a calculat cu ecuaţia Antoine [1], obţinută cu datele din [16], rezultînd $T_0 = 351,448$ K. S-a pornit de la $m = 10$, cu un pas $\Delta m = 0,5$. Din tabelul 3 se constată că $15 < m < 16$.

2. S-a adoptat $m = 15,5$ pentru ajustarea valorilor T_0 şi P_c. Cele mai apropiate valori pentru a_{m1} calculate cu datele din jurul $P_0 = 1$ atm de valoare medie $\bar{a}_{m1}$ se obţin la $T_0 = 351,441$ K ($P_0 = 1$ atm). Deoarece, pentru valorile $P_c = 60,68$ atm [17] sau $P_c = 60,676$ atm [4], indicată de Ambrose la $T_c = 513,92$ K, apar abateri ε_a mari la datele situate în imediata vecinătate a

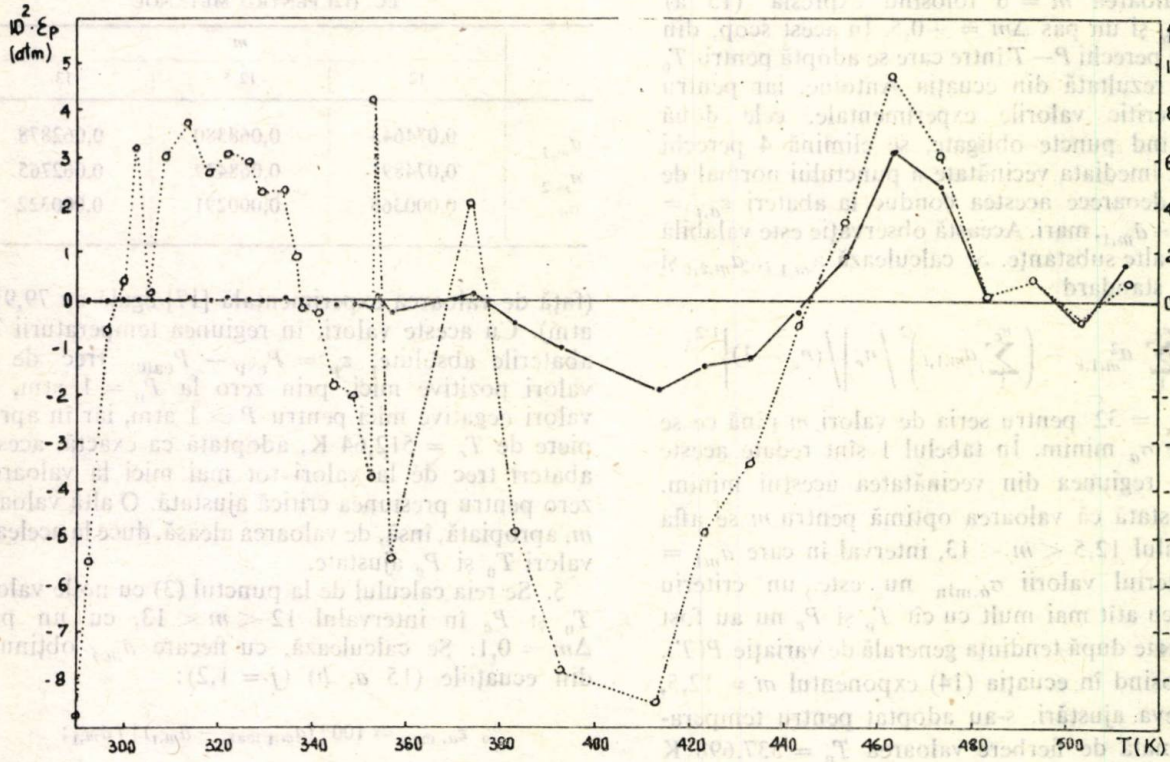


Fig. 2. Abateri ε_p absolute (●) şi relative (○) la corelarea datelor P—T cu ecuaţia (14) pentru CH_3OH: $m = 12,3$; $\bar{a}_m = 0,070954$; $\bar{\varepsilon}_p = 43,4 \cdot 10^{-4}$ atm; $\bar{\varepsilon}_p = 0.057\%$ (fără P_0 şi P_c)

Tabelul 2

REZULTATELE UTILIZĂRII EC. (14) ŞI (16) LA CORELAREA DATELOR $P-T$ PENTRU METANOL

Valori medii şi abateri	m									
	12,0	12,1	12,2		12,3				12,4	
$a^{1)}_{m,1}$	0,074695 [2)]	0,073373 [2)]	0,072086	—	$a_0 = -2{,}98696$ [3)]	$a_0 = -2{,}99976$ [4)]	0,070834	—	0,069613	—
$a^{1)}_{m,2}$	0,074938	0,073573	—	0,072246	$a_m = 0{,}070892$ [3)]	$a_m = 0{,}070949$ [4)]	—	0,070954	—	0,069696
σ_a	0,000344	0,000316	0,000293	—	—	—	0,000276	—	0,000265	—
ε_a, max %	1,04	0,89	0,91	—	—	—	0,93	—	0,95	—
ε_p, atm	0,00663	0,00588	0,00521	0,00432	—	0,02011	0,00462	0,00402	0,00411	0,00385
σ_p, atm	0,01496	0,01331	0,01174	0,00891	—	0,04494	0,01029	0,00840	0,00902	0,00795
$n(+)$	15	17	18	17	15	13	19	18	20	21
$n(-)$	21	19	18	19	21	23	17	18	16	15
$\bar{\varepsilon}^{(+)}_p$, %	0,054	0,057	0,063	0,063	0,074	0,076	0,068	0,065	0,075	0,065
$\bar{\varepsilon}^{(-)}_p$, %	0,057	0,054	0,049	0,058	0,067	0,086	0,043	0,046	0,040	0,044
$\bar{\varepsilon}_p$, %	0,056	0,056	0,056	0,060	0,070	0,082	0,056	0,055	0,059	0,056
$\varepsilon_{p,\max}$ %	0,170	0,210	0,249	0,175	0,273	0,253	0,288	0,175	0,326	0,247

1) Valori calculate din date experimentale cu relaţiile (15); 2) Valoare cu care s-au calculat presiunile şi apoi abaterile indicate în tabel; 3) Valori pentru ec. (16) calculate cu ponderi egale pentru toate valorile experimentale; 4) Valori pentru ec. (16) calculate cu ponderi rezultate din relaţia (20), adoptind $S_T = 0{,}01$ K, $S_P = 10^{-3}$P atm

Tabelul 4

REZULTATELE UTILIZĂRII EC. (14) şi (16) LA CORELAREA DATELOR $P-T$ PENTRU ETANOL

Valori medii şi abateri	m									
	15,5	15,6		15,7				15,8		15,9
$a^{1)}_{m,1}$	0,054255 [2)]	0,053519	—	0,052799	—	$a_0 = 0{,}052814$ [3)]	$a_m = 0{,}052794$ [4)]	0,052093	—	0,051402 [2)]
$a^{1)}_{m,2}$	0,054248	—	0,053495	—	0,052757	$a_m = -5{,}24066$ [3)]	$a_0 = -5{,}23467$ [4)]	—	0,52034	0,051326
σ_a	0,000161	0,000158	—	0,000158	—	—	—	0,000161	—	0,000166
ε_a, max, %	0,64	0,62	—	0,61	—	—	—	0,62	—	0,61
$\bar{\varepsilon}_p$, atm	0,00307	0,00309	0,00298	0,00312	0,00292	—	—	0,00338	0,00289	0,00370
σ_p, atm	0,00547	0,00563	0,00532	0,00600	0,00528	—	—	0,00652	0,00529	0,00718
$n(+)$	23	22	21	19	20	19	15	17	17	15
$n(-)$	26	27	28	30	29	30	34	32	32	34
$\bar{\varepsilon}^{(+)}_p$, %	0,061	0,053	0,049	0,050	0,039	0,055	0,063	0,046	0,041	0,043
$\bar{\varepsilon}^{(-)}_p$, %	0,036	0,038	0,036	0,039	0,041	0,039	0,044	0,041	0,047	0,044
$\bar{\varepsilon}_p$, %	0,048	0,045	0,042	0,043	0,040	0,045	0,050	0,043	0,045	0,044
ε_p, max	0,225	0,184	0,147	0,164	0,166	0,173	0,179	0,168	0,174	0,172

1), 2), 3), 4). Idem tabelul 2.

Tabelul 3

DOMENIUL VALORILOR OPTIME PENTRU EXPONENTUL m ÎN EC. (12) PENTRU ETANOL

	m			
	14,5	15	15,5	16
$\bar{a}_{m,1}$	0,062794	0,058426	0,054501	0,050961
$\bar{a}_{m,2}$	0,062775	0,058315	0,054313	0,050710
σ_a	0,000731	0,000334	0,000339	0,000367

punctului critic, s-au adoptat valorile date de Young şi recomandate de Kudchadker şi colaboratorii [18]: $T_c = 516{,}25$ K şi $P_c = 63{,}0$ atm. Păstrînd această valoare pentru T_c, prin ajustare se obţine cea mai bună valoare $P_c = 62{,}945$ atm. Cu aceste valori, la calculul $\bar{a}_{m,1}$ s-au putut reţine în continuare 41 perechi T—P, în loc de 39 din cele 47 (altele decît T_0—P_0 şi T_c—P_c adoptate prin ajustare).

3. Se reia calculul valorilor m şi $a_{m,1}$ cu noile valori T_0, T_c şi P_c în intervalul $15{,}5 < m < 16$, folosind un pas $\Delta m = 0{,}1$. Calculul abaterilor medii s-a făcut, cu toate cele 49 perechi T—P (inclusiv T_0 şi T_c, P_c). Rezultatele sînt date în tabelul. 4.

Din aceste rezultate se poate constata că ecuaţia (14) este deosebit de indicată pentru corelarea datelor T—P la alcoolul etilic. Valoarea optimă pentru exponent este $m = 15{,}7$, la care, cu $\bar{a}_{m,2}$, se obţine o abatere medie relativă $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}04\%$ şi o abatere maximă relativă $\varepsilon_{p,\max} = 0{,}166\%$. În plus, cu aceste valori pentru m şi $\bar{a}_{m,2}$ la $T = 513{,}92$ K (temperatura critică determinată în [17]) se obţine $P = 60{,}540$ atm (valoare foarte apropiată de 60,568 atm calculată ca presiune critică din [17]).

Performanţa ecuaţiei (14) este superioară celei a ecuaţiei (16) şi a altor ecuaţii folosite în literatură pentru corelarea $P(T)$ la alcoolul etilic, inclusiv celei a ecuaţiei Antoine obţinută şi folosită pe un domeniu îngust de valori ($288 < T < 367$ K). Pentru acest domeniu, cu ecuaţia propusă rezultă:

$n^{(+)} = 9$, $\bar{\varepsilon}_p^{(+)} = 0{,}023\%$, $n^{(-)} = 17$, $\bar{\varepsilon}_p^{(-)} = 0{,}03\%$;

$n = 26$, $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}028\%$; $\varepsilon_{p,\max} = 0{,}074\%$;

cu ecuaţia Antoine [1] rezultă:

$n^{(+)} = 12$, $\bar{\varepsilon}_p^{(+)} = 0{,}05\%$; $n^{(-)} = 13$, $\bar{\varepsilon}_p^{(-)} = 0{,}053\%$;

$n = 25$; $\bar{\varepsilon}_p = 0{,}051\%$; $\varepsilon_{p,\max} = 0{,}220\%$.

Pornind de la relaţiile (13), (14), (25÷30) s-au calculat, pentru cele două substanţe, mărimile caracteristice corespunzătoare, redate în tabelul 5.

Tabelul 5

MĂRIMI CARACTERISTICE PENTRU METANOL ŞI ETANOL CALCULATE CU RELAŢIILE REZULTATE

Mărimea	Metanol	Etanol	Observaţii
T_0, K	337,698	351,441	prin ajustare
T_c, K	512,64	516,25	lit. citată
P_c, atm	79,905	62,945	prin ajustare
m,	12,3	15,7	ec. (14)
a_m,	0,070954	0,052757	ec. (14)
a_0,	−2,996238	−5,233406	rel. (13)
α_c,	8,611	8,609	rel. (25)
T_i^*, K	459,19	485,20	rel. (28)
P_i^*, atm	30,224	36,644	rel. (14)
ω^{**}	0,5643	0,6341	rel. (30)

* Coordonatele punctului de inflexiune în reprezentarea $\ln P(1/T)$.
** Valorile ω date în literatură [11] sînt: pentru CH_3OH, 0,559; pentru C_2H_5OH, 0,635.

Se constată că, cel puţin pentru mărimile existente în literatura citată, concordanţa este bună.

În concluzie, ecuaţia (14) simplificată, care presupune evaluarea a doi parametri (m, a_m) şi a punctului normal de fierbere (T_0) şi cunoaşterea temperaturii critice (T_c), corelează datele cel puţin cu aceeaşi precizie ca ecuaţiile mai ample propuse de diferiţi autori, cu condiţia să se dispună de date experimentale îngrijit determinate.

Bibliografie

1. BOUBLIK, T., FRIED, V. şi HALA, E., „The Vapour Presures of Pure Substances", Elsevier, Amsterdam, 1975.
2. DYKYJ, J., REPAS, M. şi SVOBODA, J., „Tlak nasitenej pary organickych zlucenin", Bratislava, 1984.
3. WARING, W., Ind. Eng. Chem. **46**, 1973, p. 762.
4. AMBROSE, D., J. Chem. Thermodynamics, **10**, 1978, p. 765.
5. WAGNER, W., Cryogenics, **8**, 1973, p. 470.
6. WILLMAN, B. şi TEJA, A. S., Ind. Eng. Chem., Process Des .Dev., **24**, 1985, p. 1 033.
7. THODOS, G., Ind. Eng. Chem., **42**, 1950, p. 1 519.
8. RIEDEL, L., Chem. Ing. Techn., **26**, 1954, p. 83.
9. GUPTE, P. A. şi DAUBERT, T. E., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **24**, 1985, p. 674.
10. WILSAK, R. şi THODOS, G., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **23**, 1984, p. 75.
11. REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. şi SHERWOOD, T. K., „The Properties of Gases and Liquids", McGraw – Hill, New York, 1977, p. 187, 632, 636.
12. XU ZHONG, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., **23**, 1984, p. 7.
13. MILLER, D. G., J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 1 399.
14. ABRAMS, D. S., MASSALDI, H. A. şi PRAUSNITZ, J. M., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **13**, 1974, p. 259.
15. PITZER K. S., LIPPMANN D. Z., CURL, R. F., HUGGINS, C. M. şi PETERSEN, D. E., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 3 433.
16. AMBROSE, D. şi SPRAKE, C.H.S., J. Chem. Thermodynamics, **2**, 1970, p. 631.
17. AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S. şi TOWNSEND, R., J. Chem. Thermodynamics, **7**, 1975, p. 185.
18. KUDCHADKER, A. P., ALANI, G. H. şi ZWOLINSKI, B. J., Chem. Rev., **68**, 1968, p. 659.

Intrat în redacţie: 19.X.1989

DAN RUSU

Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente utilizînd metode din domeniul inteligenței artificiale

III. Sinteza sistemelor de coloane de distilare folosind metode de căutare euristică-utilizarea de funcții de evaluare

C.Z.: 66.648.37:681.3

Sinteza sistemelor de coloane de distilare pentru separarea amestecurilor multicomponente reprezintă o problemă combinatorie de dimensiuni mari, pentru a cărei rezolvare se pot utiliza metode de căutare din domeniul inteligenței artificiale. Se descriu metode de căutare euristică utilizînd funcții de evaluare de natură termodinamică și se discută algoritmii de calcul utilizați și rezultatele obținute.

The synthesis of the distillation column systems for the separation of multicomponent mixtures represents a large combinatorial problem for whose solving searching methods of artificial intelligence have been used. Heuristic searching methods using thermodynamic evaluation functions are described and the calculation algorithms and the obtained results are discussed.

Синтез систем перегонных колонн для разделения многокомпонентных смесей представляет собой комбинированную проблему больших размеров для решения которой могут быть использованы методы поиска из области искусственной интеллигентности. Описываются методы эвристического поиска с использованием функций оценки термодинамического характера и обсуждаются использованные для расчёта алгоритмы и полученные результаты.

În partea I a lucrării [1] au fost prezentate metode de căutare neinformată aplicate la sinteza sistemelor de coloane de distilare; acestea expandează nodurile de pe arborele de căutare a soluției într-o ordine care nu este afectată de poziția nodului final.

În partea a II-a a lucrării [2] se prezintă metode de căutare euristică în care informația euristică asupra sistemului de coloane de distilare este dată sub forma unor *reguli euristice*.

Un mod flexibil de utilizare a informației euristice asupra problemei reprezentate de graful spațiului stărilor acesteia îl constituie utilizarea ei în compunerea unei *funcții de evaluare* a stării, valoarea acestei funcții specificînd o anumită măsură a apropierii de obiectivul căutării (de soluție). Ca urmare, starea cea mai promițătoare în diversele etape de rezolvare a problemei se obține prin ordonarea stărilor după valoarea acestei funcții, iar algoritmii care au la bază acest procedeu se numesc *algoritmi de căutare ordonată*.

Funcția de evaluare este de forma:

$$f(s) = g(s) + h(s) \qquad (1)$$

și conține atît *componenta deterministă* a funcției atașate drumului parcurs, cît și *componenta euristică* a diferenței dintre starea curentă, s, și starea obiectiv. Deoarece nu se dispun de valori exacte ale acestor funcții, se folosesc estimări ale acestora:

$$\hat{f}(s) = \hat{g}(s) + \hat{h}(s) \qquad (2)$$

În cazul în care $\hat{h}$ din ecuația (2) reprezintă o limită inferioară pe h din ecuația (1), algoritmul de căutare ordonată care utilizează funcția de evaluare (2) se spune că este *admisibil* (adică se termină întotdeauna cu un drum optim către soluție).

În literatura de specialitate este descrisă utilizarea unei funcții de evaluare economică (pe bază de cost) [3] și a unei funcții de evaluare termodinamică [4] incluse în algoritmi de căutare ordonată și aplicate la sinteza sistemelor de coloane de distilare.

Cercetările originale efectuate și descrise în această secțiune a lucrării s-au axat pe obținerea

* Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. (București), **41**, nr. 1, 1990, p. 34.

Dr. ing. DAN RUSU, Centrul de Calcul al Ministerului Industriei Chimice și Petrochimice—București.

unei funcţii de evaluare adecvată, care, pe de o parte să extindă gama funcţiilor de evaluare descrise în literatură, iar pe de altă parte să reprezinte cît mai bine procesul de distilare. Funcţia de evaluare obţinută este de *natură termodinamică* şi este descrisă în continuare.

1. Analiza termodinamică a procesului de distilare

O coloană de distilare convenţională poate fi vizualizată ca o *maşină de separare*, în care se introduce energie termică la o temperatură mai înaltă în refierbător şi se îndepărtează energie termică la o temperatură mai scăzută în condensator. În proces se produce o anumită cantitate de lucru mecanic de separare (lucru de separare), în vederea obţinerii celor două produse (de vîrf şi de bază), de puritatea dorită. Relaţia dintre lucrul de separare şi schimbul termic este arătată în figura 1 pentru un proces ideal.

Analiza termodinamică a situaţiei este cunoscută şi descrisă în literatură [5].

În coloanele de distilare există două procese care se produc cu variaţie de entropie:

1. Un proces *producător de entropie*, datorită transportului termic de la refierbător la condensator.

2. Un proces *consumator de entropie*, datorită separării componenţilor.

După cum se arată în [6], procesele de separare pot fi tratate ca sisteme staţionare de ordinul I, în care cuplarea transportului termic şi al componenţilor poate fi privită ca esenţa procesului. Se urmăreşte utilizarea cît mai complet posibilă a entropiei produsă prin transportul termic ca entropie consumată pentru separarea componenţilor.

Se defineşte [6] *eficienţa termodinamică a cuplării (CTE)* ca o măsură a cuplării transporturilor de energie termică şi al componenţilor, sau ca o măsură a utilizării entropiei produse, sub forma:

$$\eta_s^c = \frac{-R\left(D\sum_i x_{iD}\ln(\gamma_i x_{iD}) + B\sum_i x_{iB}\ln(\gamma_i x_{iB}) - F\sum_i x_{iF}\ln(\gamma_i x_{iF})\right)}{Q\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_B}\right)} \quad (3)$$

Se defineşte, de asemenea [6] *eficienţa termodinamică generală a proceselor cuplate (OTE)*, care ia în considerare (la numitorul expresiei) şi efectele producătoare de entropie ale condensatorului şi refierbătorului, sub forma:

$$\eta_s = \frac{-R\left(D\sum_i x_{iD}\ln(\gamma_i x_{iD}) + B\sum_i x_{iB}\ln(\gamma_i x_{iB}) - F\sum_i x_{iF}\ln(\gamma_i x_{iF})\right)}{Q\left(\frac{1}{T_{AR}} - \frac{1}{T_{AI}}\right)} \quad (4)$$

În relaţiile (3) şi (4):

R reprezintă constanta gazelor, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;

F, D, B — debitul alimentării, al distilatului, respectiv al produsului de bază, kmol/h;

x_{iF}, x_{iD}, x_{iB} — fracţia molară a componentului i în alimentare, distilat, respectiv produs de bază, adimensional;

γ_i — coeficientul de activitate al componentului i în soluţie; se consideră egal cu unitatea (amestecurile de separat sînt soluţii ideale);

Q — fluxul termic (sarcina termică) la refierbător, kJ/h;

T_D, T_B — temperatura absolută la vîrful, respectiv la baza coloanei de distilare, K;

T_{AR}, T_{AI} — temperatura medie absolută a agentului de răcire la condensator, respectiv a agentului de încălzire la refierbător, K.

2. Utilizarea conceptelor de eficienţă termodinamică a cuplării şi de eficienţă termodinamică generală a proceselor cuplate la elaborarea funcţiilor de evaluare

Conceptele de eficienţă termodinamică a cuplării (CTE) şi de eficienţă termodinamică generală a proceselor cuplate (OTE) sînt utilizate [7] pentru elaborarea unor funcţii de evaluare, de natură termodinamică, originale, care, utilizate în algoritmi de căutare ordonată conduc la scheme optime din punct de vedere termodinamic (a utilizării energiei termice disponibile) de coloane de distilare.

Întrucît, pentru acelaşi proces de distilare, valoarea pentru CTE este mai mare decît valoarea pentru OTE [din compararea expresiilor (3) şi (4)], se poate construi o funcţie de evaluare de forma relaţiei (2), în care componenta deterministă este dată de suma valorilor CTE pentru fiecare coloană de distilare, iar componenta euristică este dată de suma valorilor OTE pentru partea de secvenţă care a mai rămas de dezvoltat:

$$f_j^* = \mathrm{CTE}(B, j) + \mathrm{CTE}^*(j, T) \quad (5)$$

unde: $\mathrm{CTE}^*(j, T)$ reprezintă componenta euristică a funcţiei de evaluare şi se ia egală cu:

$$\mathrm{CTE}^*(j, T) = \mathrm{OTE}(j, T) \quad (6)$$

pentru ca algoritmul de căutare ordonată care utilizează funcţia de evaluare (5) să devină *admisibil* (să determine un drum optim către soluţie).

Utilizînd funcţia de evaluare (5) cu un algoritm de căutare ordonată, în care nodul cu valoarea cea mai mare pentru f_j^* se expandează mai întîi,

se obţine o secvenţă de coloane de distilare optimă din punct de vedere termodinamic.

Se utilizează două tipuri de funcţii de evaluare originale de natură termodinamică; o funcţie de evaluare de forma:

$$f_j^* = \text{CTE}(B, j) \qquad (7)$$

în care componenta euristică (predictivă) a funcţiei este absentă şi funcţia de evaluare (5), în care componenta euristică este prezentă.

În relaţiile (5), (6) şi (7), indicii B,j şi T reprezintă indici pentru nodul iniţial, nodul curent, respectiv nodul final din arborele de căutare al soluţiei.

Schema logică a algoritmului de căutare euristică utilizînd funcţia de evaluare de natură termodinamică (7), pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare, este arătată în figura 2.

Schema logică a algoritmului *predictiv* de căutare ordonată care utilizează ca funcţie de evaluare relaţia (5) va fi similară cu cea prezentată în figura 2, cu excepţia casetelor notate (C) şi (D), în care:

— în caseta (C), suplimentar faţă de CTE$_j$, se calculează şi CTE*(j, T), conform relaţiei (6);

— în caseta (D), se calculează funcţia de evaluare f_j^*, conform relaţiei (5).

3. Rezultate ale calculului

Pe baza celor două metode de căutare euristică descrise, utilizînd funcţiile de evaluare termodinamică (7) şi (5) şi a algoritmilor de calcul corespunzători, au fost elaborate programele de calcul în limbajul de programare FORTRAN.

Pentru comparaţie, a fost transpus în program de calcul şi algoritmul Gomez-Seader [3], care utilizează pentru sinteza sistemelor de coloane

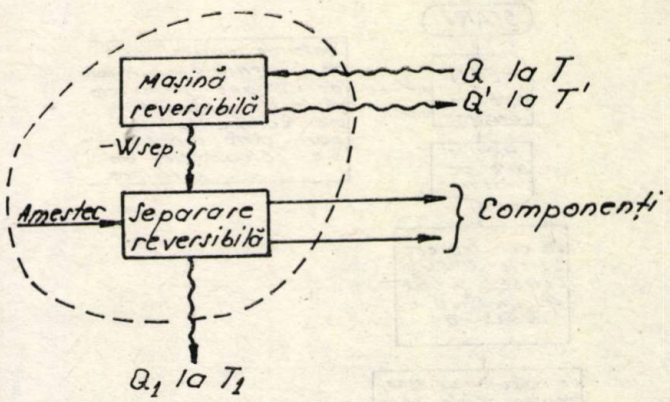


Fig. 1. Relaţia dintre lucrul de separare şi schimbul termic în cazul distilării reversibile.

de distilare un algoritm predictiv de căutare ordonată, cu o funcţie de evaluare pe bază de cost.

Programele de calcul elaborate au fost rulate pe calculator cu exemplul de control prezentat în partea I — [1] (separarea unui amestec de cinci componenţi — hidrocarburi saturate uşoare — în componenţi individuali), conducînd la obţinerea unor sisteme de coloane de distilare prezentate în continuare.

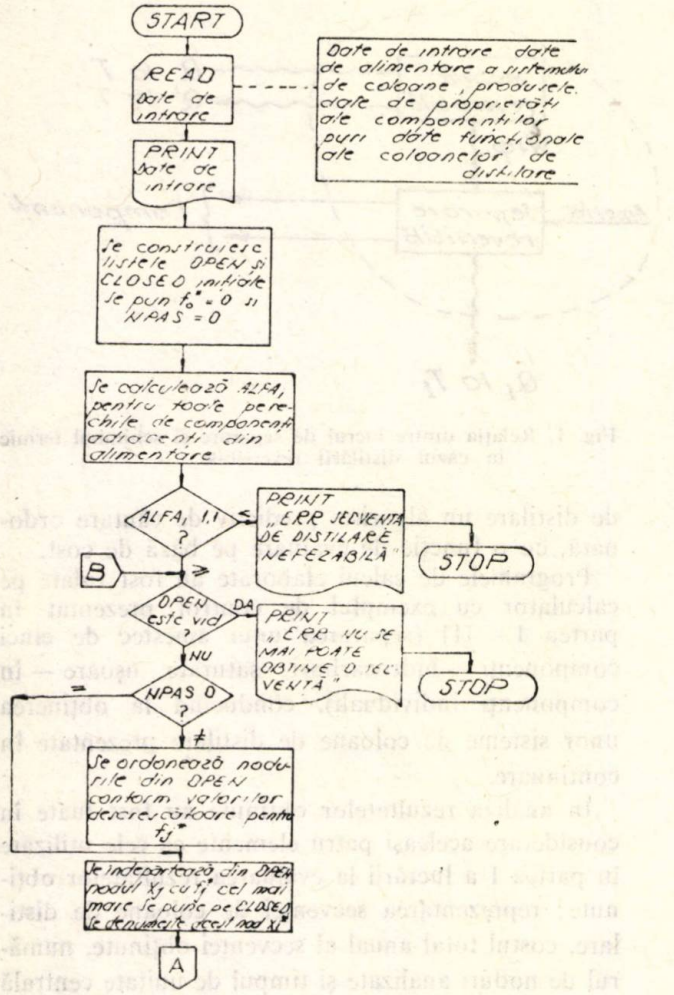
În analiza rezultatelor obţinute au fost luate în considerare aceleaşi patru elemente ca cele utilizate în partea I a lucrării la evaluarea rezultatelor obţinute: reprezentarea secvenţei de coloane de distilare, costul total anual al secvenţei obţinute, numărul de noduri analizate şi timpul de unitate centrală de calculator pentru execuţia programului de calcul (T.U.C.). În plus, pentru secvenţele optime din punct de vedere termodinamic, este indicat şi CTE-ul secvenţei.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATE OBŢINUTE UTILIZÎND ALGORITMI DE CĂUTARE EURISTICĂ CU FUNCŢII DE EVALUARE LA RULAREA EXEMPLULUI DE CONTROL

Nr. crt.	Denumirea algoritmului	Reprezentarea secvenţei de distilare	CTE al secvenţei	Costul total anual al secvenţei, U.C./an	Nr. noduri analizate	T.U.C., s
1	Căutare ordonată, predictivă, cu funcţie de evaluare (F.E.) de cost (Gomez-Seader)	ABCDE ABCD/E AB/CD/E A/B/CD/E A/B/C/D/E	—	517 600	14	12,06
2	Căutare ordonată cu F.E. termodinamică	ABCDE ABC/DE A/BC/DE A/B/C/DE A/B/C/D/E	2,3899	557 600	10	7,29
3	Căutare ordonată, predictivă, cu F.E. termodinamică	ABCDE ABC/DE ABC/D/E AB/C/D/E A/B/C/D/E	2,4618	528 300	10	13,16



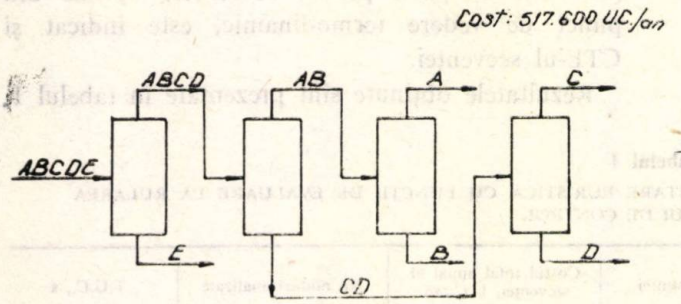


Fig. 3. Sistemul de coloane de distilare obținut utilizînd algoritmul predictiv Gomez-Seader

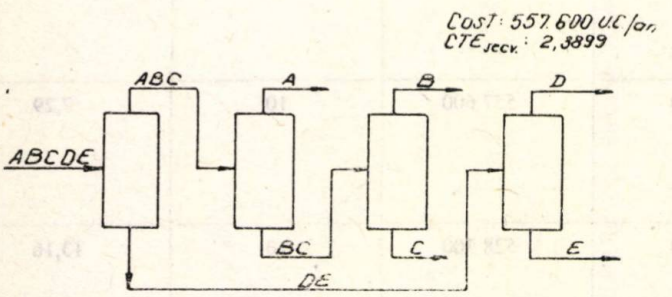


Fig. 4. Sistemul de coloane de distilare obținut utilizînd algoritmul de căutare ordonată cu funcție de evaluare termodinamică.

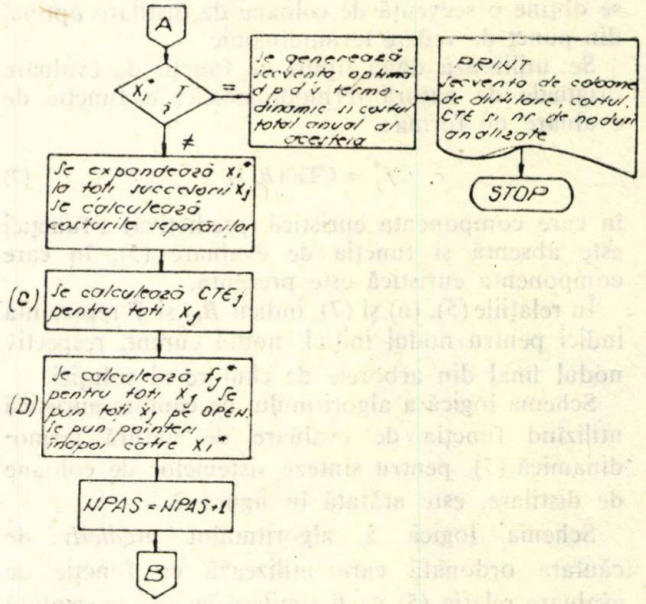


Fig. 2. Schema logică a algoritmului de căutare euristică utilizînd o funcție de evaluare de natură termodinamică pentru sinteza sistemelor de coloane de distilare.

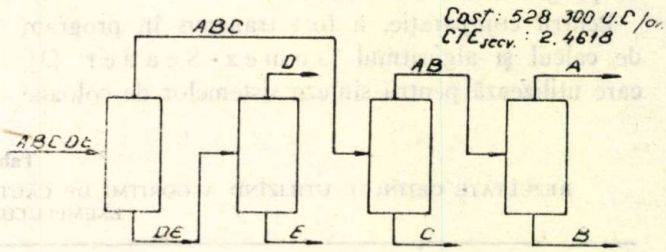


Fig. 5. Sistemul de coloane de distilare obținut utilizînd algoritmul predictiv de căutare ordonată cu funcție de evaluare termodinamică.

În figurile 3, 4 și 5 se prezintă sistemele de coloane de distilare obținute corespunzătoare reprezentărilor secvențelor de distilare din tabelul 1.

4. Concluzii

Față de cele prezentate se pot desprinde următoarele:

1. Utilizarea algoritmului predictiv de căutare ordonată cu funcție de evaluare de cost (algoritm Gomez-Seader [3]) la sinteza sistemelor de coloane de distilare conduce la un cost minim al secvenței

de coloane de distilare obținută, cu un efort de calcul mediu, reflectat prin T.U.C. (12,06 s), aceasta în pofida faptului că numărul de noduri analizate pentru obținerea soluției este maxim (14).

2. Utilizarea algoritmului de căutare ordonată cu funcție de evaluare termodinamică, în care componenta predictivă este absentă, necesită un efort de calcul minim (T.U.C.: 7,29 s), dar secvența de coloane de distilare obținută are costul total anual cel mai ridicat, comparativ cu celelalte două metode analizate din tabelul 1.

3. Utilizarea algoritmului *predictiv* de căutare ordonată cu funcție de evaluare termodinamică conduce la un cost total anual mediu al secvenței de coloane de distilare obținute, dar efortul de calcul cel mai mare (T.U.C.: 13,16 s); deși numărul de noduri analizate este același cu cel al algoritmului de la punctul 2 al tabelului 1 (10), acest algoritm efectuează calcule mai complexe în vederea îmbunătățirii calității informațiilor utilizate, fapt ce duce la sporirea efortului de calcul.

4. Dintre cei doi algoritmi de căutare ordonată cu funcții de evaluare termodinamică (punctul 2 și 3 din tabelul 1), algoritmul *predictiv* obține o secvență de coloane de distilare mai bună, atît din punct de vedere termodinamic (al utilizării energiei termice) măsurat prin CTE-ul mai mare, cît și din punctul de vedere al costului total anual al secvenței obținute. În acest sens, se observă importanța componentei euristice (predictive) în funcția de evaluare utilizată.

5. Se remarcă și faptul că secvența de coloane de distilare obținută utilizînd algoritmul predictiv și funcția de evaluare termodinamică are un cost total anual *mai ridicat* decît cea obținută utilizînd algoritmul predictiv și funcția de evaluare de cost (algoritmul Gomez-Seader), aceasta întrucît secvența optimă din punct de vedere termodinamic nu coincide cu secvența optimă din punct de vedere al costului, lucru de altfel de așteptat.

6. Funcția de evaluare termodinamică utilizată (CTE a secvenței) se apreciază că este *mai reprezentativă* pentru procesul de distilare decît cea descrisă în literatură [4], întrucît cuprinde: aspectul de consum de entropie al distilării (lucrul de separare izoterm minim), aspectul de producere de entropie a distilării (consumul de lucru net) și aspectul cuplării celor două procese entropice într-o coloană de distilare, în timp ce, cea de-a doua cuprinde doar aspectul de consum de entropie (lucrul izoterm minim adimensional de separare) în procesul de distilare.

Notații

B — debit total produs de bază, kmol/h; de asemenea indice pentru nodul inițial;
D — debit total distilat, kmol/h;
CTE — eficiența termodinamică a cuplării;
F — debit total de alimentare, kmol/h;
$f(s)$ — funcția de evaluare la starea curentă s;
$g(s)$ — componenta deterministă a funcției de evaluare la starea curentă s;
$h(s)$ — componenta euristică (predictivă) a funcției de evaluare la starea curentă s;
OTE — eficiența termodinamică generală a proceselor cuplate;
Q — flux termic (sarcină termică) la refierbător, kJ/h;
R — constanta gazelor, $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$;
T — temperatura absolută, K; de asemenea, indice pentru nodul final;
x — fracție molară în fază lichidă.

SIMBOLURI GRECEȘTI

γ — coeficient de activitate în soluție

INDICI INFERIORI

AI — agent de încălzire;
AR — agent de răcire;
B — produs de bază;
D — distilat;
F — alimentare;
i — component;
j — nod în graful de secvență;
S — entropie.

INDICI SUPERIORI

C — cuplare;
$*$ — valoare optimă

Bibliografie

1. RUSU, D., Rev. Chim. (București), 40, nr. 12, 1989, p. 977.
2. RUSU, D., Rev. Chim. (București), 41, nr. 1, 1990 p. 34.
3. GOMEZ, M. A. și SEADER, J. D., A. I.Ch.E.J., 22, nr. 6, 1976. p. 970.
4. GOMEZ, M. A. și SEADER, J. D., Comp. Chem. Eng., 9, nr. 4, 1985, p. 311.
5. KING, C. J., „Separation Processes", McGraw-Hill, New York, 1971; 2nd. Ed., McGraw-Hill, New York, 1980.
6. FONYO, Z. și RÉV, E., Hung. J. Ind. Chem., 10, 1982, p. 89.
7. RUSU, D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1988.

Intrat în redacție: 12.IX.1989

SOCIETATEA DE CHIMIE ANALITICĂ DIN ROMÂNIA

anunță celor care doresc să devină membri că sediul său este în București, B-dul Republicii Nr. 13, sector 3, Cod 70346 la Secretariatul Facultății de Chimie, telefon 13.11.20.

Societatea anunță totodată că în fiecare lună în ultima zi de miercuri la ora 14 au loc conferințe pe teme de specialitate la Casa Universitarilor din Str. Dionisie Lupu Nr. 46.

Informații suplimentare la telefonul menționat prin D-na Chelaru Aurelia.

GHEORGHE IJAC
GHEORGHE CEPOIU
CĂLIN MIHĂILEANU
DORIN M. POTLOG
VASILE RUGINĂ
VASILE MUNCACIU

Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. III

C.Z.: 66.013:62–83

Se expun cîteva exemple de curbe de aptitudine dinamică, la perturbaţii menţionate, ale unor sisteme de acţionare cu motoare asincrone ale unor compresoare cu piston şi cu motoare sincrone ale unor pompe, turbocompresoare şi compresoare cu piston, relevîndu-se similitudinile şi diferenţierile între aptitudinile, respectiv, sensibilităţile de funcţionare ale diverselor tipuri de acţionări utilizate de procese. În final, se ilustrează grafic aptitudinile globale de funcţionare, la aceleaşi, perturbaţii, a două procese tehnologice de producere a amoniacului, obţinute din cercetările teoretico-experimentale întreprinse şi confirmate de pratică.

The paper presents several examples of dynamic capacity curves at the already mentioned disturbances of certain drive systems with asynchronous motors of piston compressors and with synchronous motors of pumps, turbocompressors and piston compressors, thus revealing the similarities and the differences between the operation capacity and responsiveness of the drives used in the processes. Finally, the graphical representation of the global operation capacities is given at the same disturbances of the two ammonia producing processes which were confirmed in practice.

Описываются примеры кривых динамических способностей при упомянутых нарушениях, для некоторых систем задействования поршневых компрессоров с асинхронными моторами, а также насосов, турбокомпрессоров и поршневых компрессоров с синхронными моторами, причём выявляется подобие и различие между способностями, соответственно чувствительность функционирования различных типов задействования, используемых в процессах. В заключение даётся графическая иллюстрация глобальных способностей функционирования, при одних и тех же нарушениях, двух технологических процессов получения аммиака, полученных в результате проведённых теоретически-экспериментальных исследований и подтверждённых на практике.

3. Analiza şi sinteza rezervelor de stabilitate de funcţionare ale SAE şi PTRCF de producere a amoniacului la goluri, variaţii şi microîntreruperi de tensiune

Se reaminteşte, pentru început [7], că, pe lîngă duratele lor, golurile de tensiune se caracterizează prin:

— tensiunea reziduală directă:

$$\alpha = \frac{U_1}{U_n} = 1 - \Delta u_1$$

— tensiunea reziduală inversă, în cazul golurilor nesimetrice:

$$\lambda = \frac{U_2}{U_n}$$

unde:

U_1 este tensiunea reziduală de linie de secvenţă directă;
U_2 — tensiunea de secvenţă inversă;
U_n — tensiunea nominală a MA;

$$\Delta u_1 = \frac{U_n - U_1}{U_n}$$

este amplitudinea directă sau profunzimea golului de secvenţă directă.

În [17] s-au prezentat curbele de aptitudine specifice (*CAS*) dinamice [18, 19] la golurile simetrice, ale cîtorva *SAE* din *PTRCF* tratate în cap. I. 2.1 [9].

Ele redau aptitudinile specifice maxime, respectiv sensibilităţile minime la goluri de tensiune simetrice.

3.1. *Analiza rezervelor de stabilitate ale SAE din PTRCF de producere a amoniacului după procedeele Fauser-Montecatini sau GHIAP şi UHDE*

În lucrările [7, 16, 20] s-a studiat şi comportarea SAE la golurile nesimetrice. Din [3, 20] se prezintă

Nota a II-a a apărut în Rev. Chim. Bucureşti, **41**, nr. 2, 1990, p. 159

Ing. GHEORGHE IJAC, ing. GHEORGHE CEPOIU şi ing. VASILE MUNCACIU, Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „Azomureş", Tîrgu-Mureş.
Dr. ing. CĂLIN MIHĂILEANU, dr. ing. DORIN M. POTLOG, ing. VASILE RUGINĂ, ICEMENERG—Bucureşti.

(fig. 21—25) numai cîteva din *CAS* dinamică ale *SAE* de proces din PTRCF de producere a amoniacului după procedeul Fauser-Montecattini, asemănător cu GHIAP, prezentat în capitolul I. 2.1 [9], iar în figura 26 numai *CAS* dinamică a uneia dintre principalele *SAE* utilizate de procedeul UHDE, prezentat în capitolul I. 2.2. [9]. În [21] sînt prezentate *CAS* dinamică şi ale celorlalte *SAE* ale aceloraşi procese.

CAS notate cu 1 sînt la goluri asimetrice produse de scurtcircuite monofazate şi bifazate, fără pămînt, în reţeaua de alimentare din *SEN* şi de scurtcircuite bifazate în reţeaua de 6 kV a sistemului electroenergetic intern (*SEI*), de întreprindere, al *CIC*. *CAS* notate cu 2 sînt la goluri produse de scurtcircuite bifazate, cu pămînt, în aceeaşi reţea de alimentare din *SEN* a *CIC*, iar cele notate cu 3 sînt la goluri simetrice produse de scurtcircuite trifazate.

Din *CAS* prezentate în figurile 21—25 rezultă că nesimetriile tensiunii de alimentare amplifică sensibilităţile, respectiv diminuează, cu puţin, aptitudinile specifice dinamice sau rezervele de stabilitate ale *SAE*, faţă de cele la goluri simetrice.

Însă, aşa cum a demonstrat practica, dar şi după cum rezultă din studiile teoretice [7, 13, 16], golurile nesimetrice pot avea o influenţă covîrşitoare asupra solicitărilor electrodinamice şi termice ale *MA*.

CAS cu linie continuă au fost determinate prin metoda curbelor de aptitudine [7, 20], avînd drept criterii de pierdere a stabilităţii dinamice $s > s_{cr}$, respectiv $\delta > \delta_{cr}$, unde s_{cr} au valorile din figurile 9 şi 10, iar δ_{cr}, cele din figurile 13—18 [22]. *CAS* cu linie întreruptă au fost deduse cu programul de calcul al curbei de aptitudine pentru procese tranzitorii ale *SAE* cu *MS* al modelului cu cinci ecuaţii (CAPTSI 5) [7 13, 14, 20].

Comparînd aptitudinile specifice dinamice — cu α mai mare decît cele corespunzătoare golurilor de pe curbe — ale CO 300 MAS din figura 21 cu cele ale CND 520 MAS şi CGM 440 MAS din figura 22, rezultă o creştere, în această ordine, a aptitudinilor. Sensibilitatea specifică dinamică sau instabilitatea dinamică — cu α mai mic decît cele corespunzătoare golurilor de pe curbe — este cea mai pronunţată la CO 300 MAS şi scade în aceeaşi ordine.

Comparînd aptitudinile specifice dinamice ale TCO 800 MS din figura 23 cu cele ale PAI 250 MS din figura 24 şi ale CNS 1150 MS din figura 25, se constată o similitudine între CAS ale SAE ale ML centrifugale (fig. 23 şi 24) — chiar dacă cu valori diferite ale aptitudinilor — şi o diferenţiere a formei *CAS* ale *SAE* cu *ML* cu regim de funcţionare pulsator (fig. 25), faţă de ale celor centrifugale. Ultima prezintă o aptitudine specifică dinamică vizibil superioară celor precedente, la goluri cu durate mai mari de 1 s.

Atît în cazul SAE cu MAS, cît şi al celor cu *MS*, valoarea aptitudinii creşte, printre altele, şi cu valoarea momentului de inerţie a *SAE*. În cazul *SAE* cu *MAS*, această creştere se manifestă la golu-

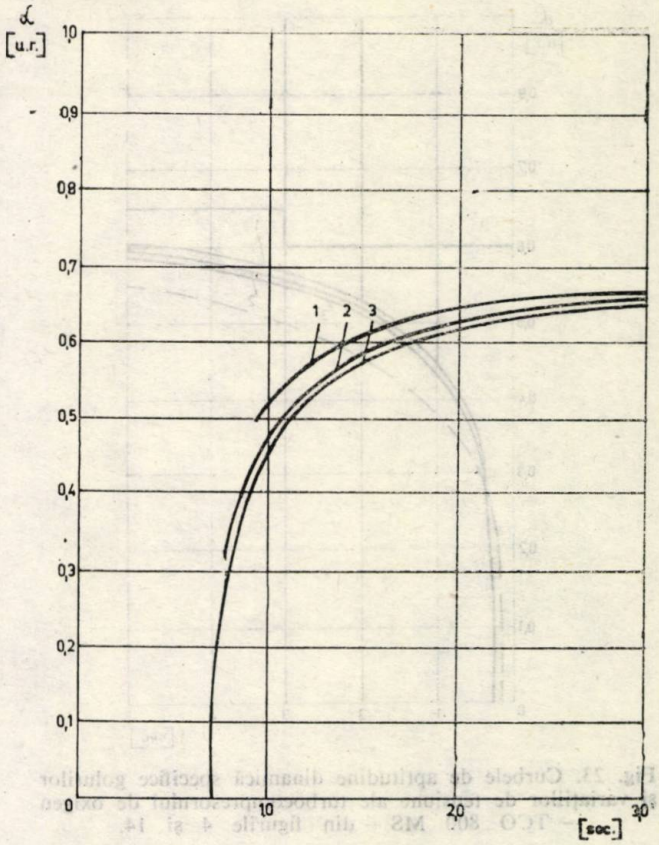


Fig. 21. Curbele de aptitudine dinamică specifice golurilor de tensiune ale compresorului cu piston de oxigen — CO 300 MAS — din figurile 4 şi 9.

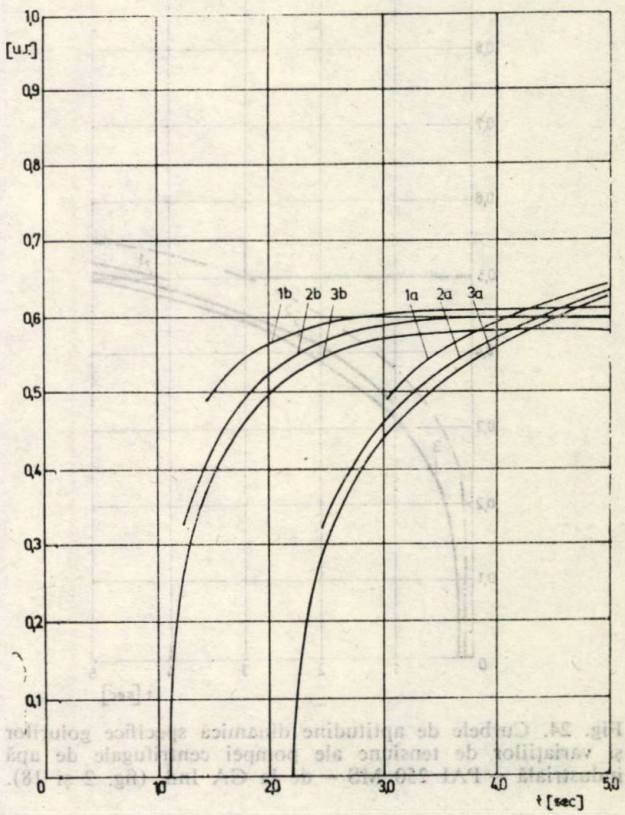


Fig. 22. Curbele de aptitudine dinamică specifice golurilor şi variaţiilor de tensiune ale:
a — compresorului de gaz metan — CGM 440 MAS — din figurile 5 şi 10 şi *b* — compresorului de azot de dozare — CND 520 MAS — din figura 6.

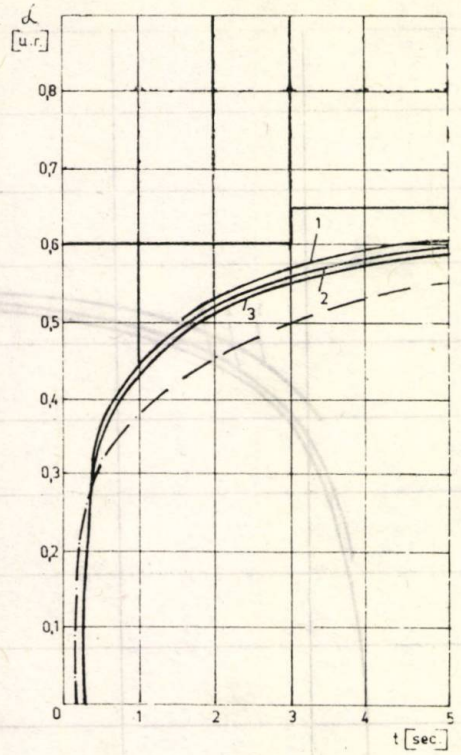


Fig. 23. Curbele de aptitudine dinamică specifice golurilor şi variaţiilor de tensiune ale turbocompresorului de oxigen — TCO 800 MS — din figurile 4 şi 14.

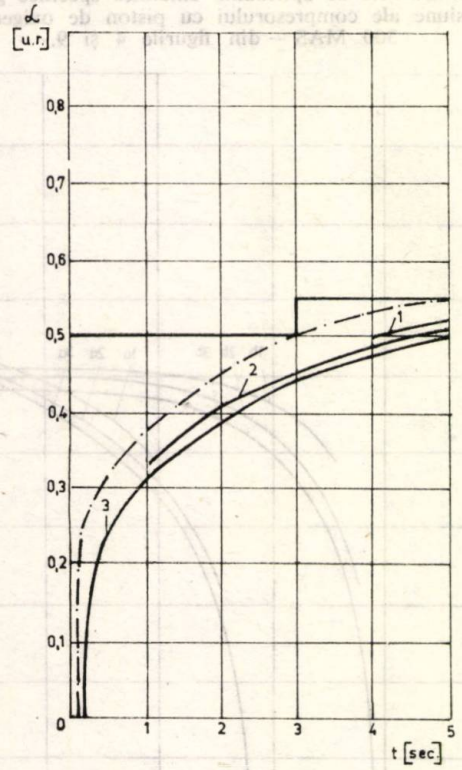


Fig. 24. Curbele de aptitudine dinamică specifice golurilor şi variaţiilor de tensiune ale pompei centrifugale de apă industrială — PAI 250 MS — de la GA Ind. (fig. 2 şi 18).

rile cu profunzimi mari, de tip microîntreruperi, ca în figura 22, faţă de figura 21, iar în cazul *SAE* cu *MS* creşterea se manifestă la golurile de durate mari, ca în figura 25, faţă de figurile 23 şi 24.

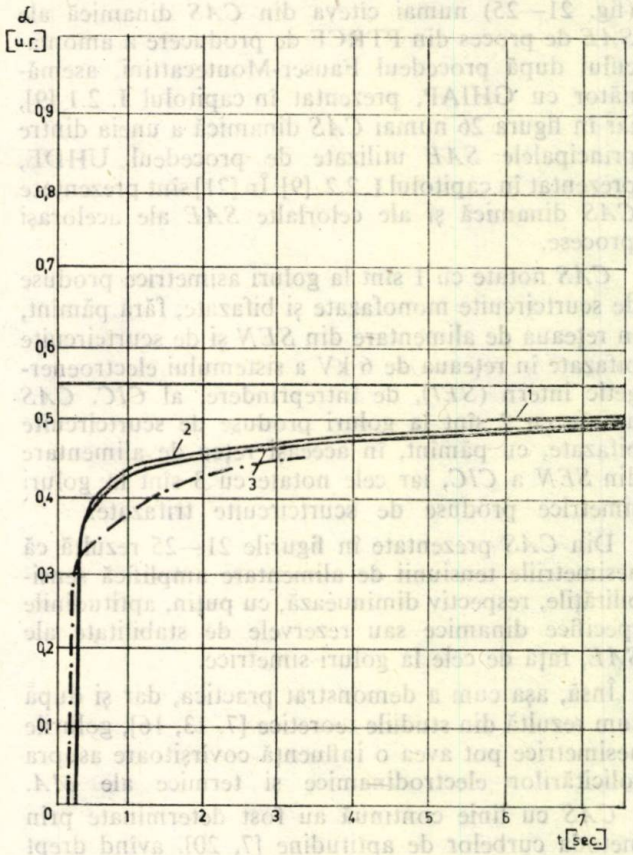


Fig. 25. Curbele de aptitudine dinamică specifice golurilor şi variaţiilor de tensiune ale compresorului de azot de spălare — CNS 1150 MS — din figurile 6 şi 15.

În toate cazurile, aptitudinile *SAE* cu *MS* la golurile de tip microîntreruperi sînt cu totul nesemnificative şi inutilizabile prin mijloacele obişnuite, ale automaticii de sistem, aptitudinile fiind numai teoretic diferite de zero. Elocventă, în această privinţă, este *CAS* dinamică a CGS 3650 MS prezentată în figura 26.

Rezumînd, se poate afirma că *SAE* cu *MAS* a unor *ML* cu regim de funcţionare pulsator sînt chiar mai sensibile decît majoritatea *SAE* cu *MS* la goluri de durate mari. Ele necesită pentru stabilitate o tensiune reziduală directă superioară, respectiv admit profunzimi inferioare celor cu *MS*. În schimb, majoritatea *SAE* cu *MS* nu admit, nici măcar teoretic, microîntreruperi cu durate totale mai mari de 0,25—0,30 s, iar unele sînt instabile la orice microîntrerupere.

3.2. *Sinteza rezervelor de stabilitate ale SAE utilizate de procedeele Fauser-Montecattini sau GHIAP şi UHDE şi ale PTRCF ce funcţionează după aceste procedee* [12]

Notînd cu „*a*" o acţionare şi cu „*s*" mulţimea sensibilităţilor specifice, respectiv a aptitudinilor specifice, A_s, dinamice, la diverse perturbaţii ale tensiunii de alimentare (goluri simetrice, asimetrice), se defineşte [18] aptitudinea globală a unui *SAE*:

$$A_{sa} = \bigsqcap_s | A_s$$

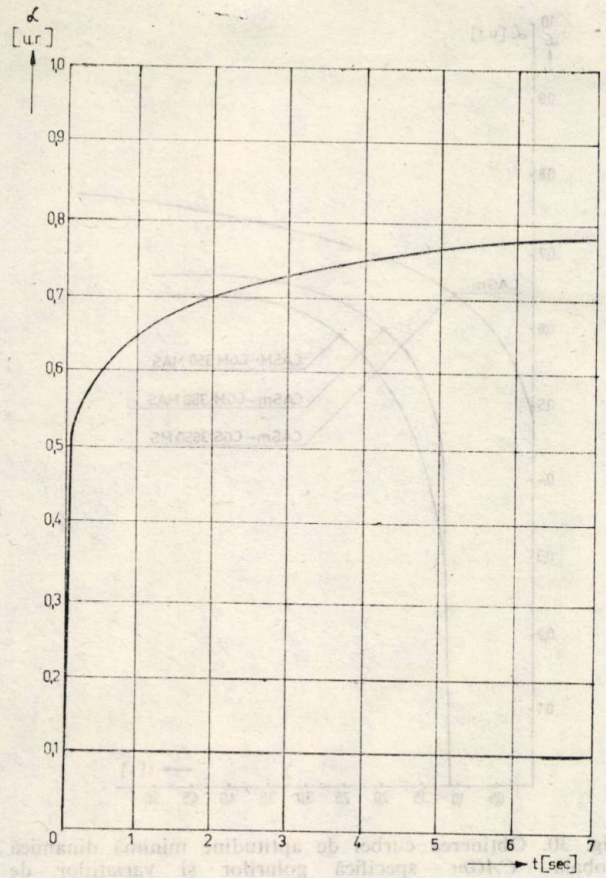


Fig. 26. Curba de aptitudine dinamică specifică golurilor şi variaţiilor de tensiune simetrice ale compresorului de gaz de sinteză — CGS 3650 MS — din figura 8.

Aptitudinea globală A_{sa} a unui *SAE* este totuşi specifică unui anumit gen de perturbaţii — de pildă la goluri, variaţii şi microîntreruperi de tensiune.

Similar ca pentru *SAE*, pentru un *PTRCF*, cu „*a*" acţionări se defineşte aptitudinea globală a procesului, specifică însă unui gen de perturbaţii aşa cum s-a arătat:

$$A_{sp} = \bigcap_{a} \cdot A_{sa}$$

În figura 27 [12, 23] se prezintă o sinteză a structurii procesului unei linii de producere a amoniacului după procedeul Fauser-Montecattini, sinteză obţinută din schemele tehnologice principiale simplificate prezentate în figurile 4—7, [9]. Se observă că dacă unul, oricare, din *SAE*, îşi pierde stabilitatea de funcţionare, îşi pierde stabilitatea de funcţionare întregul *PTRCF*. De aici decurge operaţia de intersecţie (∩) [12] a aptitudinilor specifice A_{sa} ale *SAE*, pentru obţinerea A_{sp}.

Aplicînd acest procedeu, de intersecţie a A_{sa} şi a *CAS* delimitate de ele, ca cele din figurile 21÷25, se obţine curba de aptitudine minimă globală CAG_m, din figura 28, respectiv curba de aptitudine maximă globală CAG_M, din figura 29, ale *PTRCF* din figura 27.

CAG_m a fost obţinută prin intersecţia *CAS* ale *SAE* la golurile nesimetrice, cele mai defavorabile din punctul de vedere al aptitudinilor dinamice, adică cele notate cu 1 în figurile 21—25, iar CAG_M, prin intersecţia *CAS* la golurile simetrice notate cu 3.

În figura 28 s-au prezentat şi *CAS* pentru PARR 630 MAS şi PARC 320 MAS. Acestea sînt *CAS* termică [12, 18], *SAE* neprezentînd instabilitate dinamică. Ele s-au obţinut pe baza criteriului nedepăşirii căldurii dezvoltate în înfăşurările *MA*, în procesele tranzitorii provocate de perturbaţii, faţă de cea dezvoltată în procesele tranzitorii de pornire a *SAE*.

Figura 8 [9], reprezintă, de asemenea, o sinteză a structurii *PTRCF*, dar după procedeul UHDE

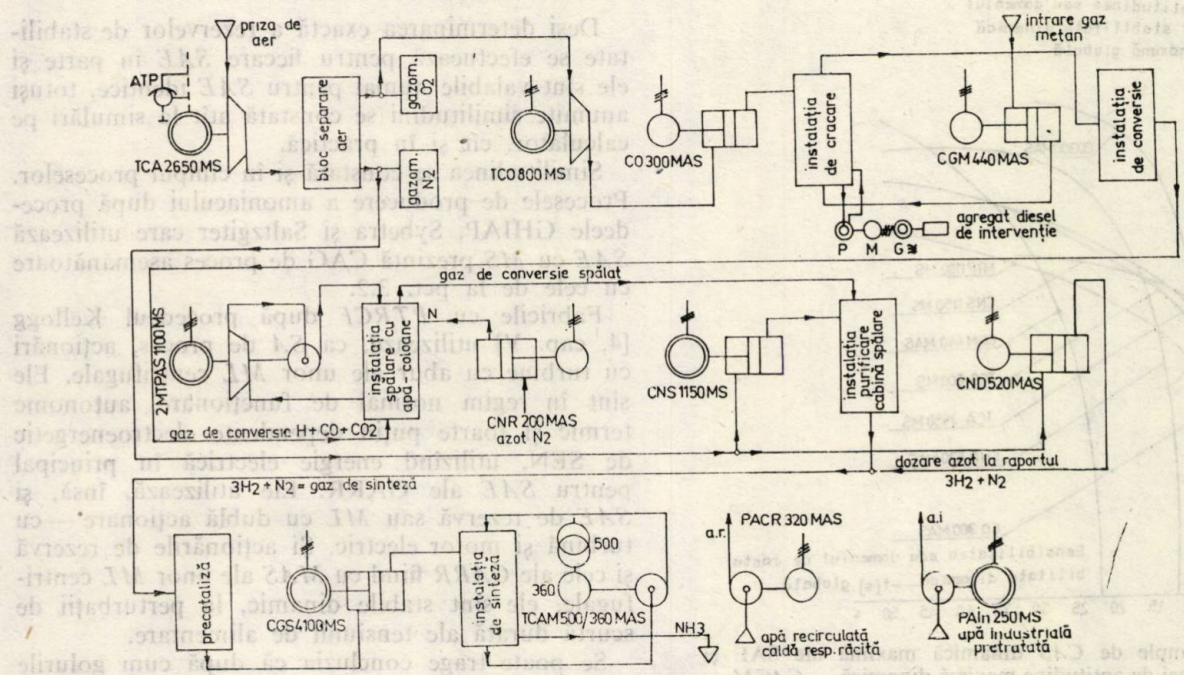


Fig. 27. Sinteza structurii în SAE de proces, a procesului unei linii de producere a amoniacului după procedeul Fauser-Montecattini, din figurile 3—7.

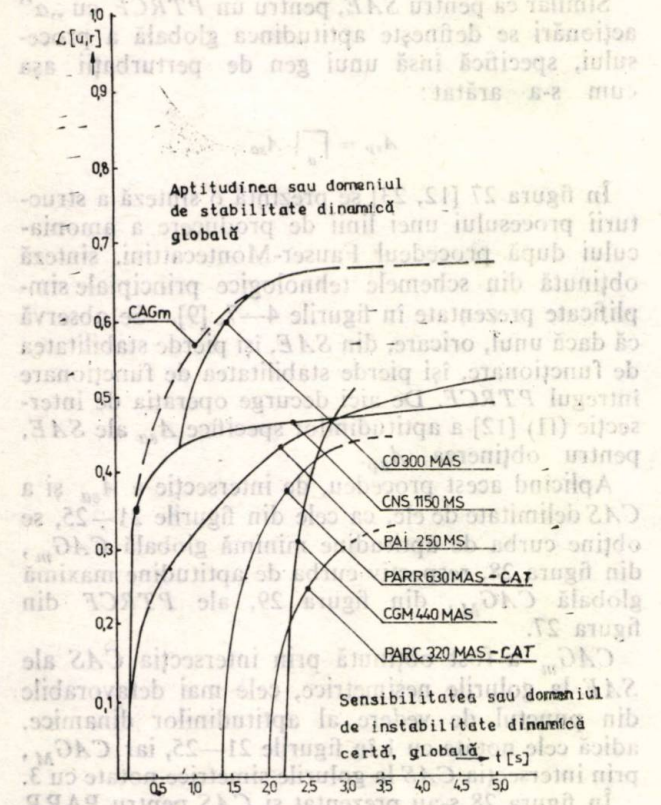


Fig. 28. Exemple de *CAS* dinamică minimă ale *SAE* şi obţinerea curbei de aptitudine minimă dinamică — *CAGm* — a *PTRCF* din figura 27.

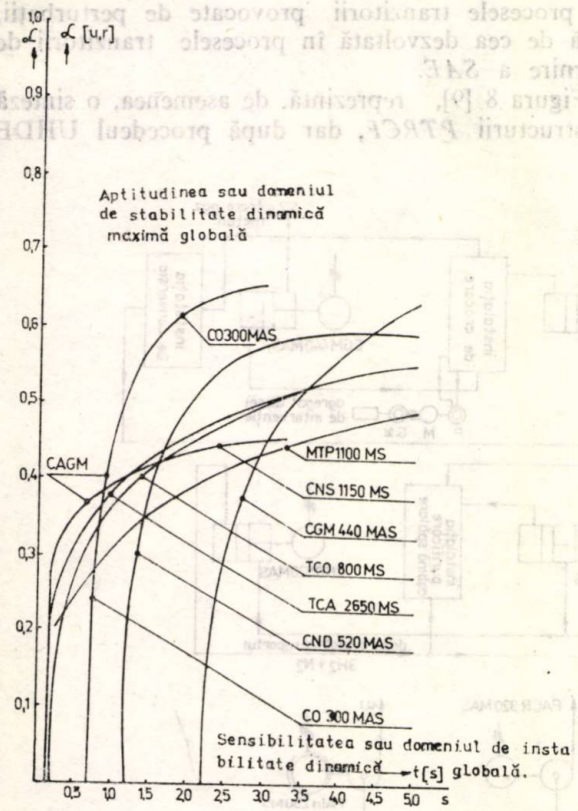


Fig. 29. Exemple de *CAS* dinamică maximă ale SAE şi obţinerea curbei de aptitudine maximă dinamică — *CAGM* —, specifică golurilor şi variaţiilor de tensiune, a *PTRCF* din figura 27.

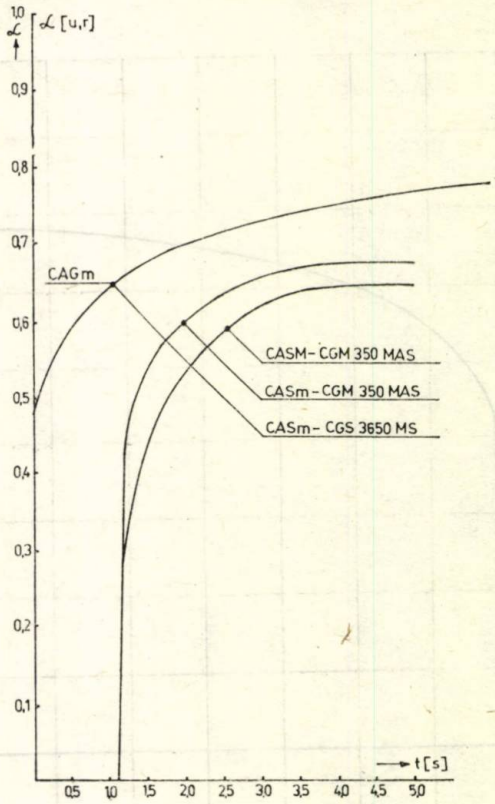


Fig. 30. Obţinerea curbei de aptitudine minimă dinamică globală — *CAGm* — specifică golurilor şi variaţiilor de tensiune ale *PTRCF* după procedeul Uhde in figura 8.

[12], procedeul fiind prezentat pentru o singură linie tehnologică. CAG_m a acestui proces este prezentată în figura 30 şi este practic constituită din CAS_m a CGS 3650 MS.

3.3. *Similitudini şi diferenţieri faţă de alte fabrici şi procedee de producere a amoniacului*

Deşi determinarea exactă a rezervelor de stabilitate se efectuează pentru fiecare *SAE* în parte şi ele sînt valabile numai pentru *SAE* identice, totuşi anumite similitudini se constată atît la simulări pe calculator, cît şi în practică.

Similitudinea se constată şi în cîmpul proceselor. Procesele de producere a amoniacului după procedeele GHIAP, Sybetra şi Saltzgiter care utilizează *SAE* cu *MS* prezintă CAG de proces asemănătoare cu cele de la pct. 3.2.

Fabricile cu *PTRCF* după procedeul Kellogg [4, cap. V] utilizează, ca *SA* de proces, acţionări cu turbine cu abur ale unor *ML* centrifugale. Ele sînt în regim normal de funcţionare, autonome termic şi foarte puţin dependente electroenergetic de SEN, utilizînd energie electrică în principal pentru *SAE* ale GARR. Ele utilizează, însă, şi *SAE* de rezervă sau *ML* cu dublă acţionare — cu turbină şi motor electric. Şi acţionările de rezervă şi cele ale *GARR* fiind cu *MAS* ale unor *ML* centrifugale, ele sînt stabile dinamic, la perturbaţii de scurtă durată ale tensiunii de alimentare.

Se poate trage concluzia că după cum golurile de tensiune au un caracter inevitabil, tot aşa (cel puţin din punctul de vedere al stabilităţii dinamice

a *SAE)* autodeconectările anumitor fabrici (ce utilizează anumite procese şi instalaţii tehnologice), la goluri de tensiune, au un caracter obiectiv. În caz contrar pot avea urmări grave atît pentru *SAE*, cît şi pentru PTRCF care le utilizează.

Dar sensibilitatea (instabilitatea) dinamică a *SAE* nu este unica lor sensibilitate la perturbaţii de scurtă durată în alimentare [18]. Practica a demonstrat că SAE din PTRCF au şi sensibilităţi mecanice [4, 6] (ce derivă din neasigurarea condiţiilor tehnice de ungere, ventilaţie etc.), tehnologice [4], termice şi electrodinamice [18], pe duratele regimurilor tranzitorii. Ultimele două rezultă din analiza regimurilor tranzitorii electromagnetice ale MA, ce face obiectul părţii a IV-a a lucrării.

Notaţii

α — tensiunea reziduală directă;
A_s — aptitudine specifică dinamică;
A_{sa} — aptitudine globală a unui SAE;
A_{sp} — aptitudine specifică globală a procesului;
CAG — curbă de aptitudine dinamică globală;
CAG_m — curbă de aptitudine dinamică minimă globală;
CAG_M — curbă de aptitudine dinamică maximă globală;
$CAPTSI\ 5$ — curbă de aptitudine pentru procese tranzistorii ale SAE cu MS dedusă cu modelul cu 5 ecuaţii;
CAS — curba de aptitudine specifică;
CGS — compresor de gaz de sinteză;
CIC — combinat de îngrăşăminte chimice;
δ, δ_{cr} — unghi electric intern, idem critic;
$GARR$ — gospodărie de apă recirculată de răcire;
λ — tensiunea reziduală inversă, în cazul golurilor de tensiune nesimetrice;
MA — motor de acţionare;
MAS — motor asincron;
ML — maşină de lucru;
MS — motor sincron;
$PACR$ — pompă de apă caldă recirculată;
$PARR$ — pompă de apă de răcire recirculată;
$PTRCF$ — proces tehnologic cu regim continuu de funcţionare;
$\cap_a$ — intersecţie a „a" mulţimi;
$\cap_s$ — intersecţie a „s" mulţimi;
s, s_{cr} — alunecare, alunecare critică;
SA — sistem de acţionare;
SAE — sistem de acţionare electrică;
SEI — sistem energetic intern, de întreprindere;
SEN — sistemul energetic naţional;
U_1 — tensiune reziduală de linie de secvenţă directă;
U_2 — tensiune de secvenţă inversă;
U_n — tensiune nominală a SAE;
Δu_1 — amplitudinea directă sau profunzimea golului de secvenţă directă.

Bibliografie

17. IJAC, G., CEPOIU, G., RUGINĂ, V., POTLOG, D. M., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G. şi HUŢANU, C. Soluţii privind creşterea eficienţei automaticii de AAR şi RAR din staţiile de record şi distribuţie uzinale. 1. Soluţii pentru creşterea stabilităţii de funcţionare a SAE cu MAS. Conferinţa naţională de energetică, Bucureşti, 1983.
18. POTLOG, D. M., CEPOIU, G., IJAC, G. şi RUGINĂ ,V. Curba de aptitudine, criteriu de apreciere a stabilităţii de funcţionare a acţionărilor electrice industriale la perturbaţii de scurtă durată. ICPET (ICSITEE) Bucureşti, 1972.
19. IJAC, G., VULCU, I., RUGINĂ, V. şi CANCIU, L. Determinarea şi utilizarea aptitudinii de funcţionare la variaţii de tensiune a acţiunărilor electrice industriale, Conferinţa naţională de acţionări electrice, Iaşi, 1972.
20. MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M., RUGINĂ, V., CANCIU, L., CEPOIU, G., IJAC, G., BEŞA, M., DIMA, A. şi VULCU, I. Reducerea efectelor golurilor de tensiune simetrice şi asimetrice asupra consumatorilor electroenergeticii ai C.I.C., ICEMENERG, Bucureşti, 1973.
21. IJAC, G., CEPOIU, G., MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M., RUGINĂ V. şi MUNCACIU, V. Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare la unele procese tehnologice continue, sensibile la perturbaţii de scurtă durată ale tensiunii de alimentare (III), Al IX-lea simpozion „Siguranţa în funcţionare", Iaşi, 1988.
22. IJAC, G., CEPOIU, G., BEŞA, M., POTLOG., D. M., RUGINĂ, V. şi MUNCACIU, V. Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 2, 1990, p. 159.
23. MIHĂILEANU, C., IJAC, G. şi POTLOG, D. M. Combaterea pierderilor produse de efectele golurilor de tensiune, raport, la Simpozionul de la Galaţi, 1976.

Intrat în redacţie: 22.III.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU SINTEZA ALDEHIDEI METACRILICE

Brevet RO nr. 94 688

Invenţia se referă la un procedeu pentru sinteza aldehidei metacrilice prin oxidarea catalitică a izo-butenei, constînd în aceea că foloseşte un catalizator, la temperaturi sub 400°C, avînd la alimentare pînă la 10% izo-butenă.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

— se obţine o selectivitate mărită prin mărirea activităţii catalitice.

Cerere de brevet nr. 124 842
Data înregistrării: 24.09.86
Data publicării: 30.07.88
Int.Cl[4] C 07 C 47/22

Solicitant: Centrul de Chimie Timişoara
Titular: Întreprinderea „Carbosin", Copşa Mică, judeţul Sibiu

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA CLOR-ALCHIL-AMINO-S-TRIAZINELOR

Brevet RO nr. 95 833

Invenţia se referă la un procedeu discontinuu pentru prepararea clor-alchilamine-s-triazinelor, utilizate ca erbicide sau intermediari pentru fabricarea acestora, din clorură de cianuril şi alchilamine şi constă în aceea că introducerea reactanţilor se realizează cu debite variabile în timp, după diagrame determinate experimental în funcţie de cinetica de reacţie, iar apele reziduale rezultate din reacţie se separă, înaintea fazei de recuperare a solventului.

Procedeu, conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se obţin randamente mai mari şi un conţinut mai mic de impurităţi, comparativ cu procedeele cunoscute;

— permite realizarea instalaţiilor industriale complet automatizate.

Cerere de brevet nr. 126 091
Data înregistrării: 24.12.86
Data publicării: 13.02.89
Int. Cl[4]: C 07 D 251/50

Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic Borzeşti, judeţul Bacău

COSTEL SÂRBU
HOREA NAȘCU

Utilizarea energiei și corelației informaționale în cromatografia pe strat subțire

C.Z.: 543.544

Se propune utilizarea conceptului de energie informațională, arătîndu-se că există un paralelism între aceasta și entropia informațională a lui Shannon. Mai mult, această caracteristică informațională, mai simplă ca expresie, dar tot atît de eficientă, permite și calcularea corelației, respectiv a coeficientului de corelație informațională, mărimi deosebit de importante pentru chimia analitică, în general, și pentru cromatografie, în spetal. Lucrarea ilustrează modul de calcùl al acestor mărimi în cazul combinării optime a două faze mobile în vederea unei cromatografii pe strat subțire bidimensionale.

The application of the informational energy concept is proposed showing that there is an analogy between this one and the Shannon informational entropy. Furthermore, this more uncomplicated but equally efficient informational characteristic makes possible the calculation of the correlation and of the informational correlation coefficient, very important values for the analytical chemistry and for the chromatography. The paper discusses the calculation method of these values in the case of the optimal combination of the two mobile phases for the bidimensional thin layer chromatography.

Предлагается использование понятия информационной энергии с указанием на существование параллельности между этим понятием и информационной энтропией Шеннона. Более того, эта информационная характеристика выражаемая проще, но являющаяся такой же эффективной, даёт и возможность расчёта корреляции, соответственно коэффициента информационной корреляции, величин имеющих большое значение в аналитической химии вообще и в тонкослойной хроматографии в частности. В работе способ расчёта этих величин иллюстрируется для случая оптимальной комбинации двух подвижных фаз при двухмерной тонкослойной хроматографии.

Conceptul de energie informațională și studiul teoretic și detaliat al implicațiilor sale în ceea ce se numește „statistică informațională" se datorează, în literatura matematică de specialitate, matematicianului român Octav Onicescu [1, 2].

S-a demonstrat că energia informațională caracterizează, tot așa de bine, ca și entropia lui Shannon, uniformitatea sau diversitatea unui sistem, proces sau fenomen. Într-o anumită măsură, energia informațională este mai sensibilă la modificările sistemului decît entropia. Mai mult, această caracteristică informațională permite și calcularea corelației, respectiv a coeficientului de corelație informațională, mărimi deosebit de importante pentru caracterizarea legăturii dintre două sisteme, în cazul nostru dintre două metode, în perioade sau în condiții diferite.

Dr. chim. COSTEL SÂRBU și dr. chim. HOREA I. NAȘCU, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.

Multitudinea aplicațiilor în cele mai diverse domenii economice [3], sociale [4], geologice [5], precum și în probleme pur statistice, ca: analiza factorială, analiza varianței sau teoria estimației [6, 7], au condus la abordări noi, adecvate problemelor cercetate și, în același timp, la definirea unor noi caracteristici informaționale, care au atestat valabilitatea de criteriu eficient al energiei și corelației informaționale.

Se va arăta că această caracteristică informațională, mai simplă ca expresie, dar cu un caracter tot atît de puternic de rezoluție ca și entropia, se poate aplica cu eficiență și în chimia analitică, respectiv în cromatografia pe strat subțire.

Considerații teoretice

Energia informațională a unui sistem finit de evenimente (experimente elementare) sau stări A_1, $A_2, \ldots, A_n$, avînd repartiția de probabilități p_1,

$p_2, \ldots, p_n$ şi care verifică condiţiile $p_i > 0$ şi $\sum_i^n p_i = 1$, este dată de expresia:

$$E(p_1, p_2, \ldots, p_n) = \sum_{i=1}^{n} p_i^2 \quad (1)$$

Formula (1) se mai numeşte şi formula lui Onicescu şi dă indicaţii asupra gradului de organizare a sistemului sau a gradului de cunoaştere a modului de repartiţie a elementelor pe stările acestuia.

Energia informaţională, astfel definită, are cîteva proprietăţi importante. În primul rînd, este minimă pentru un număr „n" de probabilităţi, cînd probabilităţile sînt toate egale ($p_1 = p_2 = \ldots = p_n$), cazul sistemelor total dezorganizate:

$$E(p_1, p_2, \ldots, p_n) = \frac{1}{n} \quad (2)$$

Dacă una dintre probabilităţi este egală cu unu ($p_k = 1$), toate celelalte fiind egale cu zero ($p_{i \neq k} = 0$), cazul sistemelor bine organizate, atunci energia informaţională ia valoarea unu:

$$E(p_1, p_2, \ldots, p_n) = 1 \quad (3)$$

Rezultă astfel, că valorile posibile ale energiei informaţionale sînt cuprinse între $\frac{1}{n}$ şi 1. Aceasta înseamnă că cu cît gradul de dezorganizare a unui sistem creşte, energia sa informaţională descreşte devenind nulă în cazul în care numărul stărilor sistemului (evenimentelor) creşte nelimitat.

În cazul a două sisteme finite de evenimente (stări) $A_1, A_2, \ldots, A_n$ şi $B_1, B_2, \ldots, B_n$ avînd repartiţiile de probabilităţi $p_1, p_2, \ldots, p_n$ şi $q_{i1}, q_{i2}, \ldots, q_{im}$, unde q_{ij} este probabilitatea producerii unui eveniment B_j, condiţionată de producerea unui eveniment A_i, adică:

$$q_{ij} = p(B_j/A_i), \quad (4)$$

energia informaţională a sistemului de evenimente $B_1, B_2, \ldots, B_n$ condiţionată de realizarea evenimentului A_i este:

$$E(B_1, B_2, \ldots, B_m/A_i) = \sum_{i=1}^{m} q_{ij}^2 \quad (5)$$

Energia informaţională a sistemului de evenimente $B_1, B_2, \ldots, B_m$ condiţionată de realizarea integrală a sistemului de evenimente $A_1, A_2, \ldots, A_n$ este dată de următoarea expresie:

$$E(B_1, B_2, \ldots, B_m/A_1, A_2, \ldots, A_n) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} p_i^2 q_{ij}^2 \quad (6)$$

Dacă sistemele de evenimente (stări) sînt independente, atunci energia informaţională a sistemului de evenimente de forma (A_i, B_j) va fi:

$$E(A_i, B_j) = E(A_1, A_2, \ldots, A_n) \cdot E(B_1, B_2, \ldots, B_n) \quad (7)$$

Corelaţia informaţională se defineşte şi se studiază între populaţii statistice diferite cu caracteristici comune, punîndu-se în evidenţă gradul de asociere, adică corelaţia sau lipsa de corelaţie între două repartiţii statistice ale aceleiaşi variabile aleatoare, sau a două variabile arbitrare, ce definesc un sistem proces sau fenomen, de exemplu, în două perioade diferite sau în situaţii diferite. Corelaţia informaţională dintre două sisteme de stări (repartiţii probabilistice) $A_1, A_2, \ldots, A_n$ şi $B_1, B_2, \ldots, B_n$, caracterizate prin probabilităţile $p_2, p_2, \ldots, p_n$ şi, respectiv, $q_1, q_2, \ldots, q_n$ cu $\sum_{i=1}^{n} p_i = 1$ şi $\sum_{i=1}^{n} q_i = 1$, este dată de expresia:

$$C(p_1, p_2, \ldots, p_n; q_1, q_2, \ldots, q_n) = \sum_{i=1}^{n} p_i q_i \quad (8)$$

Corelaţia informaţională este întotdeauna pozitivă, dar inferioară lui unu, fiind zero dacă şi numai dacă toate produsele $p_i\ q_i$ sînt nule. Onicescu numeşte în acest caz „indiferente" cele două sisteme de stări, iar Ştefănescu spune că cele două sisteme sînt în relaţie de estraneitate.

Prin analogie cu coeficientul de corelaţie statistică, se ajunge la coeficientul de corelaţie informaţională prin normarea corelaţiei, şi anume:

$$r(p_1, p_2, \ldots, p_n; q_1, q_2, \ldots, q_n) = \frac{C(p_1, p_2, \ldots, p_n; q_1, q_2, \ldots, q_n)}{\sqrt{E(p_1, p_2, \ldots, p_n) \cdot E(q_1, q_2, \ldots, q_n)}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} p_i q_i}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n} p_i^2\right)\left(\sum_{i=1}^{n} q_i^2\right)}} \quad (9)$$

Coeficientul de corelaţie informaţională ia valori în intervalul [0, 1], fiind egal cu unitatea dacă şi numai dacă repartiţiile de probabilitate a celor două sisteme (procese) sînt identice. În mod asemănător se definesc şi noţiunile de corelaţie informaţională multiplă şi coeficientul multiplu de corelaţie, considerîndu-se mai multe sisteme de stări [4—7].

Rezultate şi discuţii

Pentru alegerea fazei mobile optime în vederea separării unui amestec complex de aminoacizi, s-a calculat energia informaţională pentru aceleaşi sisteme de solvenţi (recomandate de literatura de specialitate ca cele mai eficiente) pentru care s-a calculat şi cantitatea de informaţie [8]. Valorile hR_f pentru cei 20 de aminoacizi şi cele şase sisteme de solvenţi redate în tabelul 1 se distribuie în cele zece grupuri de unităţi hR_f, după cum se arată în tabelul 2.

Avîndu-se în vedere că nici unul dintre cele şase sisteme de solvenţi nu realizează o separare totală, trebuie recurs la cromatografia pe strat subţire bidimensională. În acest sens s-au calculat energia informaţională condiţionată, corelaţia şi, respectiv, coeficientul de corelaţie informaţională, precum şi coeficientul de corelaţie statistic. Valorile obţinute sînt redate în tabelul 3. Calculele au fost efectuate cu un calculator TIM-S (IICI-Timişoara), utilizîndu-se programul în BASIC anexat.

Tabelul 1

VALORILE hR_f PENTRU 20 DE AMINOACIZI ÎN ŞASE SISTEME DE SOLVENŢI DUPĂ KIRCHNER [9].

Nr. crt. (Nr. cod)	Denumirea aminoacidului	Sistemul de solvenţi *					
		I	II	III	IV	V	VI
1	α-alanină	49	25	32	36	34	22
2	Acid α-aminobutiric	54	25	32	42	43	21
3	Acid β-aminobutiric	48	32	36	43	42	31
4	Acid aspartic	56	5	26	11	21	20
5	Cistină	8	9	7	19	4	26
6	Acid glutamic	55	7	32	18	30	21
7	Glicină	52	18	28	30	32	19
8	Izoleucină	60	36	47	60	65	62
9	Leucină	63	37	53	62	65	60
10	Lizină	5	8	10	34	10	6
11	Metionină	62	36	43	59	50	54
12	Fenilalanină	63	41	54	65	54	73
13	Prolină	48	45	24	43	35	19
14	Serină	52	19	29	46	21	38
15	Treonină	68	18	28	64	31	67
16	Triptofan	69	45	56	58	41	60
17	Tirozina	65	36	50	48	38	56
18	Valină	56	29	38	52	55	44
19	Histidină	33	24	10	38	11	34
20	Arginină	6	14	13	5	13	2
Cantitatea de informaţie (biţi)		2,13	2,30	2,45	2,63	2,72	2,85
Energia informaţională		0,260	0,205	0,195	0,175	0,165	0,150

*I = *n*-propanol: apă (1:1; v/v);
II = fenol: apă (3:1; g/g);
III = *n*-butanol: acid acetic: apă (4:1:5; v/v/v);
IV = *n*-butanol: acetonă: dimetilamină: apă (10:10:2:5; v/v/v/v);
V = *i*-propanol: acid formic: apă (20:1:5; v/v/v);
VI = *i*-butanol: metiletilcetonă; diciclohexilamină: apă (10:10:2:5; v/v/v/v).

Tabelul 2

REPARTIZAREA CELOR 20 DE AMINOACIZI ÎN CELE 10 GRUPURI DE UNITĂŢI hR_f PENTRU CELE ŞASE SISTEME DE SOLVENŢI.

Intervalul fiecărui grup	Tipul aminoacizilor din fiecare grup pentru cele şase sisteme de solvenţiul					
	I	II	III	IV	V	VI
0—10	5, 10, 20	4, 5, 6, 10	5, 10, 19	20	5, 10	10, 20
11—20		7, 14, 15, 20	20	4, 5, 6	19, 20	4, 7, 13
21—30		1, 2, 18, 19	4, 7, 13, 14, 15	7	4, 6, 14	1, 2, 5, 6
31—40	19	3, 8, 9, 11, 17	1, 2, 3, 6, 18	1, 10, 19	1, 7, 13, 15, 17	3, 14, 19
41—50	1, 3, 7, 13	12, 13, 16	8, 11, 17	2, 3, 13, 14, 17	2, 3, 11, 16	18
51—60	20, 4, 6, 8, 14, 18		9, 12, 16	8, 11, 16	12, 18,	9, 11, 16, 17
61—70	9, 11, 12, 15, 16, 17			9, 12, 15	8, 9	8, 15
71—80						12
81—90						
91—100						

Comparînd valorile obţinute pentru energia informaţională referitoare la cele şase sisteme de solvenţi cu valorile obţinute pentru cantitatea de informaţie (tabelul 1), se constată un paralelism perfect. Ţinînd cont de variaţia inversă a energiei informaţionale cu cantitatea de informaţie, se observă că, de exemplu, pentru primul sistem de solvenţi se obţine cea mai mare energie informaţională şi cea mai mică cantitate de informaţie, pe cînd pentru sistemul VI, care realizează şi cea mai bună separare, se obţine cea mai mică energie informaţională şi cea mai mare cantitate de informaţie.

Examinînd datele din tabelul 3 se constată lipsă totală de concordanţă între valorile obţinute pentru energia informaţională condiţionată, coeficientul de corelaţie informaţională şi, respectiv, coeficientul de corelaţie statistic, calculate în scopul combinării optime a două sisteme de solvenţi,

Tabelul 3

VALORILE OBȚINUTE PENTRU ENERGIA INFORMAȚIONALĂ CONDIȚIONATĂ, $E_{i/j}$, CORELAȚIA INFORMAȚIONALĂ, C, COEFICIENTUL DE CORELAȚIE INFORMAȚIONALĂ, r, ȘI COEFICIENTUL DE CORELAȚIE STATISTIC, r_s.

Perechile de solvenți	$E_{i/j}$	C	r	r_s
5–6	0,00206	0,1325	0,8422	0,6598
4–6	0,00232	0,1275	0,7869	0,8596
4–5	0,00263	0,1500	0,8827	0,7280
3–4	0,00303	0,1325	0,7172	0,7019
2–5	0,00337	0,1625	0,8834	0,7189
2–6	0,00348	0,1350	0,7699	0,6225
2–4	0,00357	0,1250	0,6600	0,7562
3–5	0,00375	0,1650	0,9199	0,8695
3–6	0,00417	0,1475	0,8624	0,7605
2–3	0,00460	0,1750	0,8753	0,7203
1–5	0,00680	0,1125	0,5914	0,7380
1–2	0,00758	0,0650	0,2816	0,5539
1–4	0,00758	0,1675	0,7853	0,6573
1–6	0,00787	0,1300	0,6583	0,7111
1–3	0,00953	0,1100	0,4885	0,8296

dintre cele șase, în vederea unei cromatografii bidimensionale. Combinarea celor două sisteme de solvenți trebuie astfel realizată încît acestea să se coreleze cît mai slab, adică cele două sisteme de solvenți să nu separe aceiași aminoacizi. În acest sens, mărimile calculate trebuie să aibă valoare minimă. Se observă astfel că, din punctul de vedere al energiei informaționale condiționate, combinarea optimă se realizează între sistemele V și VI ($E_{V/VI} = 0{,}00206$), pe cînd valoarea minimă pentru corelația și coeficientul de corelație informațională se obține în cazul combinării sistemelor I și II ($r = 0{,}2816$), pentru care energia informațională condiționată are o valoare relativ ridicată ($E_{I/II} = 0{,}00758$), comparativ cu celelalte combinații. Combinații optime se obțin, de asemenea, apreciind după valoarea energiei informaționale condiționate și pentru sistemele IV și VI și, respectiv, IV și V. Mai mult, se observă că combinația III și IV este mai avantajoasă decît, de exemplu, combinația III și V sau III și VI, deși sistemele V și VI furnizează o energie informațională mult mai mică (o cantitate de informație mai mare) decît sistemele III sau IV. Aceasta sugerează faptul că sistemele III și IV se corelează mai slab decît sistemele III și V sau III și VI.

Reprezentarea grafică a valorilor hR_f, obținute cu două sisteme de solvenți, în cele două axe de coordonate, așa cum se vede în figurile 1 și 2, ilustrează mai clar, dar nu cantitativ, corelația dintre sistemele respective, în sensul că cu cît punctele sînt mai împrăștiate cu atît sistemele sînt mai diferite, din punctul de vedere al tipului de componenți pe care îi separă, și invers.

Faptul că valoarea energiei informaționale redă cel mai bine corelația dintre două sisteme de solvenți utilizate în cromatografie pe strat subțire nu este surprinzător. Această mărime este singura care ține cont de modificarea ordinii de migrare a aminoacizilor de la un sistem la altul „sesizînd" astfel ce anume componenți separă un sistem comparativ cu celălalt. Corelația, respectiv coeficientul de corelație informațională, compară cele două sisteme de solvenți numai din punctul de vedere al asemănării distribuției componenților în cele zece grupuri de valori hR_f, fără a ține cont de identitatea acestora.

Se observă, de asemenea, că coeficientul de corelație informațională nu variază în același sens cu coeficientul de corelație statistică, ceea ce înseamnă că aceștia nu pot reda aceeași situație decît în anumite condiții. Mai mult, în cazul aprecierii asemănării dintre două sisteme de solvenți, coeficientul de corelație statistică „eșuează" total, după cum se poate constata din tabelul 3 și din figurile 1 și 2, unde se vede că, deși se obțin valori mari pentru coeficientul de corelație statistică, cele două sisteme de solvenți se corelează slab din punctul de vedere al separabilității.

Concluzii

Avîndu-se în vedere rezultatele obținute rezultă că, în general, relația dintre cantitatea de informație (entropia informațională) și energia informațională

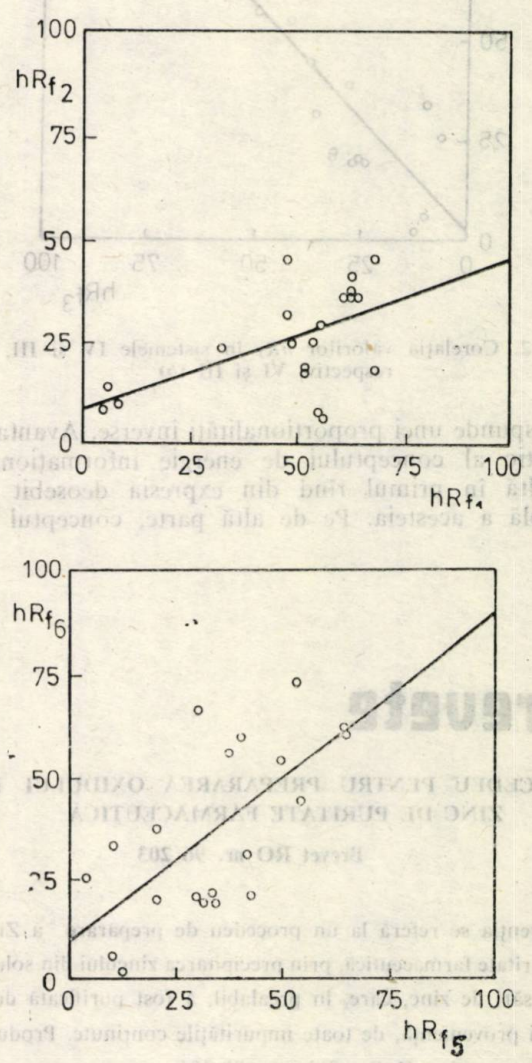


Fig. 1. Corelația valorilor hR_f în sistemele I și II, (*a*) respectiv, VI și V (*b*)

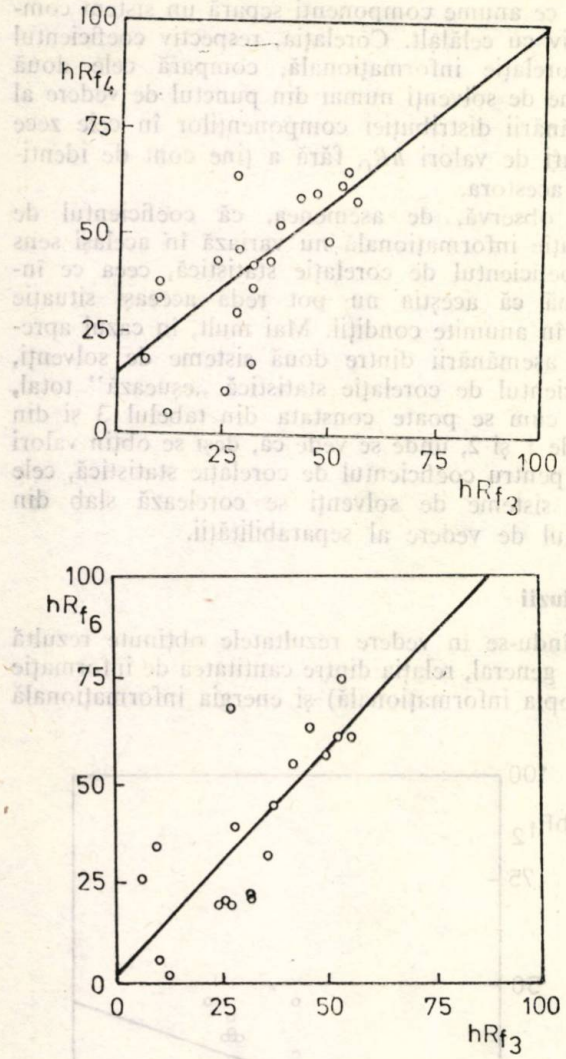


Fig. 2. Corelaţia valorilor hR_f în sistemele IV şi III, (*a*) respectiv, VI şi III (*b*)

corespunde unei proporţionalităţi inverse. Avantajul practic al conceptului de energie informaţională rezultă în primul rînd din expresia deosebit de simplă a acesteia. Pe de altă parte, conceptul de energie informaţională permite calcularea fie a corelaţiei, fie a coeficientului de corelaţie informaţională, mărimi cu semnificaţii deosebite în chimia analitică, în general şi în cromatografie, în special. Mai mult, energia informaţională luînd valori numai între 1 şi 0, permite o comparare mai uşoară a două sisteme de solvenţi cu acelaşi număr de stări (grupuri de valori hR_f).

Din cele prezentate rezultă, de asemenea, că pentru selectarea a două sisteme de solvenţi în vederea realizării unei cromatografii pe strat subţire bidimensionale, dacă ordinea de migrare se schimbă de la un sistem la altul, trebuie calculată energia informaţională condiţionată. Cu cît energia informaţională condiţionată va fi mai mică, cu atît contribuţia celui de-al doilea sistem de solvenţi va fi mai mare, şi invers.

Dacă ordinea de migrare a componenţilor din amestec nu se schimbă de la un sistem de solvenţi la altul, atunci se poate calcula fie corelaţia, fie coeficientul de corelaţie informaţională, în vederea stabilirii deosebirii dintre cele două sisteme de solvenţi privind separarea unui amestec multicomponent.

Acest procedeu poate fi folosit şi în cazul cromatografiei de gaze în vederea combinării optime a două sau mai multor coloane sau, în general, la combinarea optimă a două sau mai multor metode de analiză.

Bibliografie

1. ONICESCU, O., Paris CR Acad. Sci-Ser. A., 263, 1966, p. 841.
2. ONICESCU, O., St. cerc. mat., 18, 1966, p. 1 419.
3. APOPEI, N., „Procesul informaţional – decizional economic", Ed. Academiei, Bucureşti, 1987.
4. ONICESCU, O. şi ŞTEFĂNESCU, V., „Elemente de statistică informaţională cu aplicaţii", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.
5. ZORILESCU, D., „Introducere în geostatistica informaţională", Ed. Academiei, Bucureşti, 1986.
6. ŞTEFĂNESCU, V., „Aplicaţii ale energiei şi corelaţiei informaţionale", Ed. Academiei, Bucureşti, 1979.
7. PETRICĂ, I. şi ŞTEFĂNESCU, V. „Aspecte noi ale teoriei informaţiei" Ed. Academiei, Bucureşti, 1982.
8. SĂRBU, C., MĂRUŢOIU, C. şi NAŞCU, H., Rev. Chim., 39, nr. 3, 1988, p. 257.
9. KIRCHNER, J. K., „Thin Layer Chromatography", J. Wiley and Sons, New York, 1978.

Intrat în redacţie: 3.IV.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA OXIDULUI DE ZINC DE PURITATE FARMACEUTICĂ

Brevet RO nr. 96 203

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a ZnO, de puritate farmaceutică, prin precipitarea zincului din soluţia unei sări de zinc, care, în prealabil, a fost purificată după caz şi provenienţă, de toate impurităţile conţinute. Produsul obţinut conţine ZnO minimum 99,8%.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

– obţinerea ZnO, destinat, în special, la prepararea produselor cosmetice, în industria medicamentelor, la prepararea cimenturilor dentare (fosfatice şi silicatice), la prepararea catalizatorilor, precum şi în alte domenii unde se cere ZnO cu puritate avansată.

Cerere de brevet nr. 124 282
Data înregistrării: 25.07.86
Data publicării: 20.01.89
Int. Cl.$_4$: C 01 G 9/02

Solicitant: Titular: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, laborator Turda

CONSTANTIN MĂRUȚOIU
LIVIU ROMAN
VIRGINIA COMAN
PETRU BODOGA
MIRCEA VLASSA

Separarea și indentificarea unor alcaloizi din ape

C.Z.: 547.94:543.544

Sînt prezentate rezultatele obținute la separarea unor alcaloizi din ape pe straturi cu silicagel R, utilizînd, ca fază mobilă, amestecul format din tetraclorură de carbon — acetonă — metanol — etilamină (75 :15 :15 :2) detecția făcîndu-se prin pulverizarea plăcilor developate cu reactiv Dragendorff modificat sau cu o soluție alcoolică 0,01% de 9-hidrazino-acridină și prin examinare în lumină UV la 366 nm.

The results obtained by the separation of certain alkaloids from waters on R silica gel layers, using a (75:15:15:2) tetracarbon chloride-acetone-methanol-ethyleneamine mixture as a mobile phase are presented. The detection has been done by the spraying of the developed plate with modified Dragendorff reactant or with a 0.01% 9-hydrazine-acridine in alcohol and by its study in UV at 366 nm.

Описываются результаты, полученные при разделении некоторых алкалоидов из воды на слоях силикагеля R с использованием в качестве подвижной фазы смеси, образованной из четырёххлористого углерода, ацетона, метанола и этиламина (75 : 15 : 15 : 2), проявлением путем обрызгивания пластинок модифицированным реактивом Драгендорффа или 0,01%-ным спиртовым раствором 9-гидразино-акридина и рассмотрением для детекции в УФ свете при 366 нм.

Cromatografia pe strat subțire este o tehnică relativ simplă, care necesită un echipament ieftin, dar cu caracteristici de performanță deosebite (timp de analiză scurt, sisteme multiple de detecție, sensibilitate și selectivitate înaltă etc.). Aceste avantaje fac ca această tehnică să fie utilizată în toate laboratoarele la separarea și identificarea substanțelor volatile și nevolatile (vitamine, aminoacizi, medicamente, pesticide, cationi, anioni, produse naturale și de sinteză etc.).

Separarea alcaloizilor prin cromatografie pe strat subțire prezintă marele avantaj că în timp de 30—60 min, alcaloizii pot fi separați și identificați, comparativ cu cromatografia pe hîrtie unde același proces se poate face în 12—14 h [1—3].

Alcaloizii din opium au fost separați pe acid silicic — oxid de magneziu (1 :1) [4], silicagel G [5—7], silicagel H [8—11], alumină [9], alumină tratată cu soluție tampon ($pH = 5$) [12] și celuloză impregnată cu dimetilformamidă [13].

Fazele mobile utilizate la separarea alcaloizilor din opium au fost: dioxan [4], ciclohexan—cloroform—dietilamină (5:4:1) [5], benzen—metanol (8:2) [6], xilen—metiletilcetonă—metanol—dietilamină (20:20:3:1) [7], metanol—dietilamină (4:1,1 :1) [8], acetonă—toluen—etanol—amoniac 25% (45:45:7:3) pentru silicagel și acetat de etil—acid acetic—apă (90:30:90) pentru alumină [9], cloroform—hexan—metanol (65:25:10), cloroform—acetonă—dietilamină (5:4:1) [11], etanol—*n*-butanol—apă (1:9:1) [12] și benzen—heptan—cloroform—dietilamină (6:5:1:0,02) [13].

Alcaloizii din *strychnos* au fost separați pe silicagel G [14], pe silicagel H [15—18] și pe alumină [15], folosind ca developant butanol—acid clorhidric (95:5) echilibrat cu apă, cloroform—metanol (4:1) [16], acetat de etil—izopropanol—amoniac 25% (100:2:1; 70:25:5; 40:55:5 și 45:35:10), acetat de etil—dietilamină (36:1) [17], diclormetan—metanol—apă—acid formic—dietilamină (72,3:25: 2,5:0,1:0,1) [18] etc.

Detecția alcaloizilor s-a făcut prin pulverizarea plăcilor developate cu reactiv Munier modificat sau Dragendorff [6, 12], cu o soluție 10% de sulfat ceric în H_2SO_4 10% [17], cu acid iodoplatinic [8, 18] sau cu vapori de iod și examinare în lumină UV la 254 și 366 nm [9, 11].

În lucrare, s-a utilizat un nou reactiv de vizualizare a alcaloizilor, folosind o soluție 0,01% de 9-hidrazinoacridină în etanol. S-a folosit, de asemenea, un developant nou format din tetraclorură de carbon—acetonă—alcool metilic—etilamină.

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, chim. VIRGINIA COMAN și chim. MIRCEA VLASSA, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof. dr. chim. LIVIU ROMAN, Institutul de Medicină și Farmacie, Cluj-Napoca. Facultatea de Stomatologie și Farmacie.
Dr. ing. PETRU BODOGA, Institutul de Cercetări și Inginerie Tehnologică—București.

Partea experimentală

S-au preparat soluţii etalon 0,1% din clorhidraţi de: papaverină, cocaină, stricnină, morfină, atropină, colchicină, aconitină, brucină şi veratrină în apă distilată individual şi în amestec. Din soluţia amestecului de alcaloizi s-a făcut un amestec 20% cu apă de canal. Aceste soluţii au fost aplicate pe plăci de silicagel R (Institutul de Chimie, Cluj-Napoca), în volume de 3 µl pentru etaloane şi 10 µl pentru proba de apă, cu ajutorul unor micropipete gradate Brand. Straturile subţiri cu o grosime de 0,3 mm s-au preparat din silicagel R şi un liant pe bază de amidon: agar-agar (1:1) în proporţie de 2%, cu dimensiunile 20×20 cm.

Developările s-au efectuat în cameră cromatografică N nesaturată prin tehnică ascendentă, folosind ca fază mobilă două amestecuri de tetraclorură de carbon—acetonă—metanol—amoniac 25% (75:15:15:1) şi tetraclorură de carbon—acetonă—metanol—etilamină (75:15:15:2). După ce eluentul a migrat 10 cm, plăcile se scot din cameră şi se lasă în nişă pînă cînd se evaporă eluentul. Vizualizarea plăcilor s-a făcut cu reactivul Dragendorff modificat şi cu o soluţie 0,01% de 9-hidrazinoacridină în etanol şi examinare în lumină UV la 366 nm. Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE $R_f \cdot h$ ALE ALCALOIZILOR SEPARAŢI PE SILICAGEL R

Nr. crt.	Alcaloizii studiaţi	$R_f \cdot h$				Reactivul de vizualizare	
		CCl_4 : $:CH_3COCH_3$: $\cdot CH_3OH$: $:NH_4OH$ 25% (75:15:15:1)		CCl_4 : $:CH_3COCH_3$: $:CH_3OH$: $:Et\text{-}NH_2$ (75:15:15:2)		A	B
		etaloane	probă de apă	etaloane	probă de apă		
1	Papaverină	98	100	75	76	+	+
2	Cocaină	100	100	67	69	+	−
3	Stricnină	58	60	27	29	+	+
4	Morfină	28	28	21	22	+	+
5	Atropină	27	28	16	16	+	+
6	Colchicină	10	12	3	4	−	+
7	Acontină	86	85	52	53	+	+
8	Brucină	37	38	12	11	+	+
9	Veratrină	80	79	42	42	+	−

A — reactiv Dragendorff modificat
B — soluţie 0,01% de 9-hidrazino-acridină în etanol şi examinare în lumină UV la 366 nm.

Discuţii şi concluzii

Aşa cum se vede în tabelul 1, utilizînd faza mobilă tetraclorură de carbon—acetonă—metanol—amoniac 25% (75:15:15:1) nu sînt separaţi alcaloizii din amestec, papaverina avînd aceeaşi valoare R_f cu cocaina, iar morfina, cu atropina. Dar, utilizînd faza mobilă tetraclorură de carbon—acetonă—metanol—etilamină (75:15:15:2), sînt separaţi toţi alcaloizii din amestec, atît în soluţia etalon, cît şi din apă. Prin pulverizarea plăcilor cu reactivul Dragendorff modificat se pun în evidenţă 8 alcaloizi, excepţie făcînd colchicina; aceştia apar ca spoturi cărămizii pe un fond slab roşcat, iar prin pulverizare cu soluţia alcoolică de 9-hidrazinoacridină se văd 7 alcaloizi (veratrina şi cocaina nu se văd); aceştia apar în lumină UV la 366 nm ca spoturi mov pe un fond albăstrui.

Prin această metodă simplă, folosind ca fază mobilă un amestec format din tetraclorură de carbon—acetonă—metanol—etilamină, iar ca fază staţionară, silicagel R şi doi reactivi de vizualizare, s-a separat şi s-a evidenţiat un număr mare de alcaloizi din ape.

Bibliografie

1. KOZUKA, H., Kagaku Keisatsu Kenkyusho Hokaku, **16**, 1963, p. 39; Chem. Abstr., **59**, 1963, 15121.
2. LOBANOV, V. I., Sudebno-Med. Ekspertiza, Min. Zdravookhr. S.S.S.R., **6**, 1963, p. 42; Chem. Abstr., **61**, 1964, 7330.
3. MACHATA, G., Mikrochim. Acta, **47**, 1960, p. 79.
4. KIRCHNER, J. G., MILLER, J. M. şi KELLER, G. J., Anal. Chem., **23**, 1951, p. 420.
5. WALDI, D., SCHNACKERZ, K. şi MUNTER, F., J. Chromatogr., **6**, 1961, p. 61.
6. NEUBAUER, D. şi MOTHES, K., Planta Med., **9**, 1961, p. 466.
7. BAYER, I., J. Chromatogr., **16**, 1964, p. 237.
8. SLAVIK, J. Coll. Czech. Chem. Comm., **45**, 1980, p. 2 706.
9. VAMOS, J., BUDVARI, Z., BRANTNER, A. şi RABEL, Z., Gyogyszereszet, **25**, 1980, p. 14.
10. CSAPO, E., VERZAR-PETRI, G. şi SZALMA, E., Acta Pharmac. Hungarica, **53**, 1983, p. 49.
11. SZIGETI, J., MEZEY, G. şi BULYAKI, M., Acta Pharmac. Hungarica, **54**, 1984, p. 58.
12. MARIANI, A. şi MARIANI-MARELLI, O., Rend. Ist. Super. Sanita, **22**, 1960, p. 759; Chem. Abstr., **54**, 1960, 11374.
13. TEICHERT, K., MUTSCHLER şi ROCHELMEYER, H., Deut. Apotheker Ztg., **100** 1960, p. 477.
14. RUSIECKI, W. şi HENNEBERG, M., Ann. Pharm. Fr., **21** 1963, p. 843.
15. PHILLIPSON, J. D. şi BISSET, N. G., J. Chromatogr., **48**, 1970, p. 493.
16. GRANDOLINI, G., GALEFFI, C., MONTALVO, E., CASINOVI, C. C. şi MARINI-BETTOLO G. B., „Some Applications of Thain -Layer Chromatography for the Separation of Alkaloids" in Thin-Layer Chromatography, (ed. G. B. Marini-Bettolo), Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 155.
17. BOHLIN, L., ROLFSEN, W., STROMBOM, J. şi VERPOORTE, R., Planta Med., **35**, 1979, p. 19.
18. HUNTER, R. T. şi CREEK, R. E., J.A.O.A.C., **67**, 1984, p. 542; CAMAG, Bibliogr. Serv., **58**, 1986, p. 22.
19. SĂRBU, C. şi MĂRUŢOIU, C., Brevet RO., nr. 79818, 1982.

Intrat în redacţie: 7.III.1989

noutăţi pe meridiane

· conjunctură economică

Industria petrolului şi industria chimică din Japonia

Importul de *ţiţei* în Japonia a fost de 3,33 mil. barile/zi şi cel de fracţii petroliere, de 833 000 barile/zi, în anul 1988. Principala sursă de import a Japoniei a fost Orientul Mijlociu care aprovizionează 68% din necesarul de ţiţei al Japoniei. Asia de sud-est, incluzînd Indonezia şi Malaezia, reprezintă a doua sursă, aprovizionînd aproximativ 18%. China asigură aproximativ 8% din ncesarul de import al Japoniei. Toate celelalte regiuni la un loc însumează doar 7% din importul de ţiţei al Japoniei. Dintre ţări, Emiratele Arabe Unite reprezintă principalul furnizor, cu 19,5% din importul de ţiţei al Japoniei pe anul 1988. Pe locul doi este Arabia Saudită cu 14,4%, urmată de Indonezia cu 13,6%, Oman cu 8,8% şi China cu 8%.

Piaţa Japoniei a fost afectată radical cînd au avut loc schimbări structurale în direcţiile de distribuţie ale ţiţeiului pe piaţa mondială a ţiţeiului. În 1970, companiile mari de ţiţei aprovizionau 75% din necesarul Japoniei, în timp ce companiile de stat din ţările producătoare de ţiţei furnizau doar 4,5% din necesar. În ultimii ani, acestea din urmă şi-au mărit vînzările pe piaţa Japoniei. Astfel, participarea acestora a crescut, de la 4,5% în 1970, la 37% în 1979 şi la 62% în 1988. Pe de altă parte, furnizarea de la marile companii mondiale a scăzut, de la 75% în 1970, la 26% în 1981. Companiile de stat vor continua să reprezinte principalii furnizori şi vor avea un rol din ce în ce mai mare pe piaţa japoneză şi în anii următori.

Schimbările preţului ţiţeiului din ultimul deceniu au dus la schimbări mari în structura economică a Japoniei şi în consumul de energie. Perfecţionările eficienţei energiei, conservarea şi restructurarea spre o economie cu energie mai puţin intensivă, au avut ca rezultat o reducere fermă a consumului de energie. După cea de-a doua criză a ţiţeiului din 1979, consumul de produse petroliere s-a redus cu 23%, de la 4,02 mil. barile/zi în 1979, la 3,12 mil. barile/zi în 1985. Consumul de ţiţei a început să crească numai după 1986 cînd preţul ţiţeiului a scăzut brusc datorită creşterii participării pe piaţa OPEC. Astfel, consumul de ţiţei a crescut cu 1,7%, în 1986 cu 4,2% în 1987 şi cu aproximativ 6,0% în 1988. Consumul în Japonia a ajuns, astfel, la 3,47 mil. barile/zi în 1988 şi se apreciază să crească cu aproximativ 5% în 1989. Consumul de ţiţei se prevede să crească în Japonia cu un ritm anual de aproximativ 1,5% în perioada 1988—2000 cînd acesta va ajunge la aproximativ 4,22 mil. barile/zi.

Pentru *industria chimică* din Japonia, cererea pe piaţa internă este stabilă. Dezvoltarea consumului şi a construcţiilor de locuinţe influenţează pozitiv necesarul de produse petrochimice. Începînd cu 1987, conjuncturа generală — reducerea costurilor prin mărirea valorii yenului şi preţurile avantajoase de desfacere — a mărit cifrele de afaceri şi cîştigurile concernelor chimice. Datorită necesarului crescut pe piaţa internă, concomitent cu scăderea ofertei pe plan internaţional, unele întreprinderi chimice japoneze şi-au mărit producţia începînd cu 1987, ca de exemplu la derivaţii de etilenă, unde se utilizează întreaga capacitate; pentru acoperirea necesarului intern s-au redus chiar exporturile. Conform estimărilor unor experţi, cererea de produse chimice a crescut în anul fiscal 1987/1988 (1.04—31.03) cu 4,5%, faţă de perioada anterioară în care creşterea a fost de 1,8%. Comerţul exterior cu produse chimice s-a redus cantitativ cu aproximativ 6% în perioada 1987/1988. Pentru anul fiscal 1988/1989, se prognozează +5,7% la import şi —4,1% la export. Cererea internă va creşte doar cu 0,7%. În anul calendaristic 1987, valoarea importului de produse chimice a fost mai mare decît cea a exportului. Astfel, importul a crescut la 11 845 mil. $, iar exportul a crescut la 11 662 mil. $.

În Japonia a crescut, în special, necesarul de polipropilenă utilizată în industria automobilelor şi industria electronică pentru bunuri de consum.

În 1987, aproximativ 15 mari firme chimice din sectorul polipropilenei au anunţat planuri de extindere a producţiei. Capacitatea totală actuală, de aproximativ 1,3 mil. t, se va mări în cîţiva ani la aproape 1,9 mil. t. Pentru aplanarea concurenţei, marile concerne chimice şi-au întărit cooperarea. Pentru producţia şi comercializarea polipropilenei, marile firme chimice au întemeiat şase grupe de întreprinderi. În primul semestru al anului 1988 s-a obţinut o producţie record la etilenă, de 2,43 mil. t. S-au pus în funcţiune şi capacităţile care nu funcţionau.

Pe întregul an 1988, producţia de etilenă a atins pentru prima dată 5 mil. t. Desfacerea favorabilă impune şi investiţii. 110 firme din industria chimică au estimat o mărire a investiţiilor totale în 1988/1989 cu 8,4%, la 687,8 mrd. yeni (1 DM ≈ 70 yeni), investiţiile din perioada precedentă fiind de +8,2%. La acestea se adaugă aproximativ 174,6 mil. yeni pentru sectorul farmaceutic (care cuprinde aproximativ 30 întreprinderi), ceea ce înseamnă un plus de 13,9% faţă de anul precedent.

Hydrocarbon Processing, aug. 1989, p. 36-B.
Chemische Technik, nr. 7, iul. 1989, p. 313.

L.P.

Perspectivele polietilenei în Statele Unite

Industria de polietilenă din Statele Unite s-a dezvoltat prin construirea unor noi instalaţii în ultimii trei ani, asigurînduşi, astfel, o supracapacitate semnificativă. Adăugarea unei capacităţi de 6,6 mrd. lb polietilenă din 1988 pînă în 1992 pare să depăşească cu mult creşterea cererii prevăzute. Pînă în anul 1992, producătorii vor adăuga 3,6 mrd. lb PEî.d. şi 3,0 mrd. lb PEj.dL. Capacitatea medie anuală va creşte cu 1,8 mrd. lb în 1989, cu 2,4 mrd. lb în 1990 şi cu alte 1,7 mrd. lb în 1991. Preţurile polietilenei s-au micşorat în anul 1989 cu aproximativ 6—7 c/lb. Construirea instalaţiilor noi de polietilenă este însoţită de o situaţie similară, dar mai dezvoltată, de creştere a capacităţilor monomerului acesteia (etilena). S-a apreciat că se va adăuga, în anul 1989, 13 mrd. lb capacitate adiţională de etilenă în S.U.A.

Hydrocarbon Processing, aug. 1989, p. 25.

L.P.

Perspectivele anhidridei maleice în Europa de vest

Pe piaţa mondială preţul anhidridei maleice a crescut, de la 1 900 DM/t la sfîrşitul anului 1987, la peste 2 500 DM în 1988. Datorită extinderii unor instalaţii din Europa de vest, se va mări capacitatea de producţie pe plan mondial cu aproximativ 10%, ceea ce va contribui la reducerea preţului (tabelul 1).

Începînd cu anul 1989 se estimează o creştere a cererii de 3—4%/an şi aceasta se datorează utilizării copolimerilor anhidridei maleice în detergenţi (în combinaţie cu zeoliţi ca builderi fără fosfaţi). În celelalte domenii de utilizare, modificările sînt reduse. Structura consumului de anhidridă maleică este prezentată în tabelul 2.

În prezent, în Europa de vest există tendinţa de schimbare a materiei prime, de la benzen la butan, care este mai ieftin. Se prevede, ca peste 2—3 ani, 90% din producţia de anhidridă maleică să fie pe bază de butan. În prezent, firma Monsanto este singurul producător de anhidridă maleică din Europa de vest care utilizează exclusiv butan. Instalaţia

Tabelul 1

PERSPECTIVELE CAPACITĂȚII DE PRODUCȚIE A INSTALAȚIILOR DE ANHIDRIDĂ MALEICĂ ÎN EUROPA DE VEST

Anul	Capacitatea, mii t/an	Producția, mii t/an	Gradul de utilizare a cap., %
1986	176	159	90
1987	175	163	93
1992	199	169	85

Tabelul 2

STRUCTURA PROCENTUALĂ A DOMENIILOR DE UTILIZARE A ANHIDRIDEI MALEICE ÎN EUROPA DE VEST, ÎN ANUL 1987

Domeniul de utilizare	%
Poliesteri nesaturați	54
Acid fumaric	12
Rășini alchidice	10
Produse agrochimice	9
Aditivi pentru lubrifianți	9
Altele	6

reconstruită de la Sisas (Italia) cu o capacitate de 25 mii t/an va utiliza, de asemenea, butan. În S.U.A., trecerea a avut loc încă de la sfîrșitul anilor '70. În procedeul Monsanto-Du Pont se utilizează un catalizator în strat migrator. Catalizatorul se separă de amestecul de reacție într-un ciclon montat în partea superioară a reactorului. Butanul netransformat, care în alte procedee se arde, este recirculat în reactor. Randamentul de anhidridă maleică este cu 30—40% mai mare iar costurile de investiții cu 10—20% mai mici decît în cadrul procedeului convențional, cu catalizator în strat fix. Catalizatorul este format din vanadiu și pentaoxid de fosfor cu un promotor care conține siliciu și unul din următoarele elemente: indiu, stibiu, sau tantal. Particulele de catalizator sînt învelite într-un strat protector din cuarț, care are proprietatea de a nu împiedica activitatea și de a mări rezistența mecanică. Firmele Lummus Crest (S.U.A.) și Alusuisse Italia (Italia), au dezvoltat un procedeu cu strat lichid („Alma"), cu parametri asemănători. Un alt procedeu nou este cel dezvoltat de Sohio împreună cu UCB (Belgia). În toate cele trei procedee noi, anhidrida maleică se obține în stare uscată, ceea ce înseamnă o reducere a consumului de energie.

Chemische Technik, nr. 7, iul. 1989, p. 311.

L.P.

Tendințele pieței acrilonitrilului pe plan mondial

Pe piața mondială, cererea de acrilonitril a scăzut, de aceea, din trimestrul I/1987 pînă la mijlocul anului 1988, prețul a scăzut de la 1 800 DM/t la 1 450 DM/t. Cauza acestei situații este cererea scăzută de fibre acrilice condiționată de tendințele modei și anume, la tricotaje (principalul domeniu de utilizare) începe să fie preferate amestecurile de poliester-bumbac. La reducerea prețului a contribuit și exportul mare al țărilor socialiste. Cu toate acestea, se prevede o îmbunătățire a situației din următoarele motive:

— tendința pentru preferarea fibrei poliesterice pentru tricotaje va slăbi deoarece prețurile materiilor prime, acidul tereftalic și etilenglicolul vor crește;
— necesarul de ABS se mărește cu 10—14% pe an și mărește deci și cererea de acrilonitril;
— la capacitățile existente pînă în 1990 se vor adăuga, în S.U.A., 230 mii t/an și în celelalte țări, 150 mii t/an (din care 50 mii t/an în China).

Dacă se admite un grad de utilizare a capacității, de 92%, în 1990 ar avea loc o penurie de acrilonitril, necesarul pe plan mondial de acrilonitril fiind de 3,9 mil. t/an.
Deoarece pentru anul 1995 se prevede un necesar pe plan mondial de 4,4 mil. t/an acrilonitril, în următorii ani vor fi necesare noi instalații, însă pînă în prezent nu se cunosc, pentru această perioadă, planuri de construcție a unor instalații.

Chemische Technik, nr. 7, 1989, p. 311.

L.P.

Situația metilterțbutileterului (MTBE)

În Statele Unite, vînzările de MTBE se apreciază să crească cu 11% în anul 1989 față de 1988. Producția, în 1988, a fost de 1 040 mil. gal. (67 841 barile/zi). Gradul de utilizare al capacităților a fost de 80%. Prețul spot actual al MTBE este de 85—86 cenți. De curînd a apărut un nou produs care va intra în concurență cu MTBE. Acesta este izoamilmetileterul terțiar (TAME). Mulți producători de MTBE consideră acest produs de abia în stadiu experimental. Cantitatea de subprodus din rafinării și anume izoamilena, materia primă pentru TAME, este mai mică decît cantitatea de

Tabelul 1

Țara-firma	Stadiul	Capacitatea, barile/zi	Anul punerii în funcțiune
Statele Unite			
Arco, Carson, Calif.	aprobat	1 900	1991
Asland, Catletsburg, Ky.	aprobat	3 000	1990
Chevron, El Segundo, Calif.	aprobat	..	1991
C-Proc. Norco, La.	planificat	8 000	..
Marathon, Detroit, Mich.	în construcție	1 100	1989
Alte țări			
Kuwait	aprobat	1 300	1992
Canada, Neste (Transm. Alberta)	planificat	10 895	..
Polonia	cerere de ofertă	1 300	..
U.R.S.S.	planificat	8 715	..
Venezuela	în construcție	10 895	1991
Coreea de Sud, Yukong	în construcție	2 200	1989

izobutilenă disponibilă pentru MTBE aşa că nu se prevede ca acest produs să poată fi utilizat de multe firme. Pe de altă parte, lipsa unei tendinţe de scădere a preţului izobutilenei constituie o problemă pentru stabilirea unei prognoze pentru MTBE. Noile proiecte pe plan mondial sînt prezentate în tabelul 1 Situaţia menţionată în tabel nu este definitivă şi nu include instalaţiile planificate cu capacitate nespecificată şi fără data punerii în funcţiune, care sînt multe.
În Statele Unite, în prezent, capacitatea totală a instalaţiilor de MTBE este de 85 480 barile/zi. Cea mai mare capacitate o are instalaţia firmei Arco în Channelview, Texas şi este de 41 500 barile/zi, urmată de Texas Petrochemicals la Houston de 12 000 barile/zi.
Cererea de MTBE şi preţurile mari din ultimul an au forţat pe cumpărătorii din S.U.A. să fie mai mult interesaţi să achiziţioneze produsul la preţul de contract. De aceea, Texas Petrochemical care a vîndut numai pe bază spot a trebuit să ia în considerare cererea cumpărătorilor şi să treacă la preţurile pe bază de contract.
Chemical Marketing Reporter, 235, nr. 2, 1989, p. 3.

L. P.

Producţia şi consumul de fibre carbon pe plan mondial

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de fibre carbon pe plan mondial a fost în 1987 de 7 200 t/an iar cererea, de 4 400 t. Ritmul anual de creştere a consumului este de 10—15%. Printre ţările cu capacităţi de producţie mai mari se pot menţiona: Japonia, cu 3 600 t/an şi Statele Unite, cu aproximativ 3 000 t/an. Capacitatea în Europa de vest este de 1 500 t/an (aproximativ jumătate din capacitatea S.U.A.). Evoluţia consumului de fibre carbon pe plan mondial este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSUMUL DE FIBRE CARBON PE PLAN MONDIAL (TONE)

Ţara	1982	1985	1987
Statele Unite	600	1 500	2 000
Japonia	470	700	920
Europa de vest	220	550	750
Alte ţări	150	560	702
Total	1 440	3 310	4 372

Firma Toray, Japonia are o instalaţie cu capacitatea cea mai mare din lume, de 1 500 t/an, urmată de Toho Rayon, Mishima, de 1 380 t/an. Cea mai mare instalaţie a Statelor Unite este de 1 220 t/an aparţinînd firmei Hercules.
Chemiefasern/Textilindustrie, nr. 7/8, 1989, p. T72.

L.P.

Întreprinderi de comerţ exterior cu produse chimice în Cehoslovacia

Comerţul exterior cu produse chimice din Cehoslovacia constituie 30% din întregul export. Cea mai mare întreprindere de comerţ exterior din Cehoslovacia este Chemapol, cu sediul la Praga. Chemapol coordonează importul şi exportul pentru produsele finite şi semifinite, materiile prime chimice (inclusiv petrol, în afară de produsele agrochimice şi materialele plastice), ceea ce înseamnă un total de aproximativ 17 000 sortimente. Principalele produse exportate de Cehoslovacia sînt produse anorganice, organice şi farmaceutice; principalele produse importate sînt produse finite, produse farmaceutice, coloranţi şi adezivi.
În 1987, Chemapol a realizat o cifră de afaceri de 7 mrd. $ (inclusiv importul de 16 mil. t petrol din U.R.S.S.), din care peste 60% din contractele pe termen lung.
Valoarea importului a fost de 5 mrd. $, din care 1 mrd. $ din ţările capitaliste, iar valoarea exportului a fost de 2 mrd.$, din care jumătate destinat ţărilor socialiste şi jumătate ţărilor capitaliste; exportul în ţările C.A.E.R. în valută convertibilă a fost de 40 mil. $.
Chemapol întreţine relaţii cu 3 000 de beneficiari şi 5 200 furnizori din străinătate (în special întreprinderi internaţionale mari), ca şi cu 3 300 parteneri din ţară. Chemapol participă la 20 contracte multilaterale şi 26 contracte bilaterale.
În prezent au loc tratative pentru 14 contracte de specializare. În 1987 a avut loc un gol în aprovizionarea internă cu clor, care a fost rezolvat de Chemapol prin importul a 20 mii t clor din U.R.S.S. Dintre principalii parteneri de comerţ de la Chemapol fac parte întreprinderile de comerţ exterior din ţările C.A.E.R. pe primul loc situîndu-se U.R.S.S. Dintre ţările capitaliste, principalii parteneri ai Chemapol sînt marile concerne chimice din R.F.G., Austria, Anglia, Olanda, Franţa şi Italia. În ultimii ani s-a semnat colaborarea cu concernele din Japonia şi S.U.A.
A doua mare întreprindere de comerţ exterior din Cehoslovacia este Petrimex, cu sediul la Bratislava, specializată în produse agrochimice şi materialele plastice. Cifra de afaceri din 1987 a fost de 110 mil. $, iar în 1988 s-a mărit la 130 mil. $; 70% din cifra de afaceri revin importurilor. În 1987, s-au vîndut, printre altele, 250 mii t materiale plastice, din care 30—40 mii t polipropilenă. Exportul se va reduce, însă din cauza măririi necesarului pe piaţa internă.
Chemische Technik, nr. 7, 1989, p. 311.

L.P.

Instalaţie de polietilenă la scară mondială în Canada

Firma Petromont Inc., din Montreal, a planificat construirea unei instalaţii de polietilenă în care va utiliza procedeul Unipol, ca parte din programul de modernizare în valoare de 200 mil. $ şi de extindere a complexului petrochimic din Varennes/Montreal.
Firma Petromont are planificată includerea a celei de-al şaselea cuptor pentru cracare la Varennes pentru mărirea producţiei de etilenă, de la 220 000, la 265 000 t. De asemenea, este planificată mărirea capacităţii de depozitare şi modernizarea sistemelor pentru protecţia mediului înconjurător şi a muncii.
Noua instalaţie de la Montreal East va produce 200 000 t/an polietilenă de densitate înaltă Unipol. Producţia instalaţiei va fi comercializată de Petromont în Canada şi prin Union Carbide Corp. în S.U.A., şi în afara Americii de Nord.
Hydrocarbon Processing, 68, nr. 9, 1989, p. 39.

L.P.

O nouă instalaţie de reformare în S.U.A. de înaltă performanţă

Firma BP Oil Co. din S.U.A. va cheltui 102,5 mil. $ pentru construirea, în cadrul rafinăriei sale Toledo Refinery, a unei instalaţii de reformare cu regenerarea continuă a catalizatorului (CCR), care va reduce costurile funcţionării, va îmbunătăţi calitatea aerului şi, totodată, va îmbunătăţi poziţia competitivă a rafinăriei ca un furnizor de produse de calitate superioară.
Instalaţia de reformare va înlocui patru instalaţii existente în rafinărie şi anume: două instalaţii de reformare, o instalaţie de hidrogen şi o instalaţie de recuperare a dioxidului de carbon. Noua instalaţie, de asemenea, va înlocui două cuptoare vechi cu un cuptor cu eficienţă înaltă, în felul acesta reducînd emisiile de aer din instalaţie. Construcţia acestei instalaţii începe în trimestrul patru 1989 şi va fi terminată în trimestrul trei 1991.
Constructorul este M. W. Kellogg din Houston.
Rafinăria Toledo a firmei BP prelucrează 120 000 bbl/zi ţiţei şi produce benzină, combustibil diesel, combustibil pentru avioane cu reacţie, petrol lampant şi alte produse.
Hydrocarbon Processing, nr. 8, 1989, p. 29.

L.P.

Îngrăşăminte cu azot în Grecia

Importul de amoniac în Grecia a scăzut cu 33 000 t sau 16% în 1988, la 170 000 t, reflectînd o creştere a producţiei interne. Producţiile de CAN şi azotat de amoniu, care s-au bazat mai mult pe amoniacul importat, au scăzut. Producţia de CAN totalizează numai 269 000 t, cu 21% mai mică faţă de anul anterior, în timp ce producţia de azotat de amoniu a scăzut cu 31%, la 236 000 t. În 1988, a crescut participarea pe piaţă a furnizorilor din ţările socialiste. Astfel, exportul Uniunii Sovietice în Grecia s-a dublat, ajungînd la 64 000 t amoniac, reprezentînd 20% din importul total al Greciei.
Producţia şi importul de amoniac al Greciei se prezintă în tabelul 1 (mii t):

Tabelul 1

	1987	1988
Producţia	309	320
Importul,	202	170
din care:		
Italia	36	22
U.R.S.S.	30	64
Algeria	41	8
Trinidad	32	3
Bahrain	11	25
Arabia Saudită	—	13
Franţa	—	11

Exportul de amoniac din Algeria în Grecia a scăzut, de la 41 000 t în 1987 cînd reprezenta principalul furnizor, la 8 000 t în 1988. Au apărut însă în 1988, noi furnizori, printre care mai importanţi sînt Arabia Saudită şi Franţa, care au expediat 13 000 t şi, respectiv, 11 000 t.

Nitrogen, nr. 180, iul-aug. 1989, p. 7.

L.P.

O instalaţie de celuloză fără sulf în R. F. Germania

Cu o instalaţie de 250 mil. DM, firma Bayerische Zellstoff GmbH îşi va modifica fabrica de celuloză, astfel încît aceasta va deveni prima instalaţie de celuloză fără sulf la scară industrială, pe plan mondial. Reasamblarea va fi completă la mijlocul anului 1992.
Capacitatea va fi aproximativ dublă, ajungînd la 120 000 t/an. Procedeul de obţinere a celulozei fără sulf a fost testat într-o instalaţie de demonstraţie la München la Organocell Ges. für Zellstoff und Umwelttechnik. Noua tehnologie va fi pusă la dispoziţie celor interesaţi prin firma Technozell AG şi Thyssen Rheinstahl Technik GmbH.

Sulphur, nr. 205, nov./dec. 1989, p. 32.

L.P.

tehnico-ştiinţifice

Concentrarea biogazului prin membrane

Deşi biogazul este o sursă de energie, din cauza conţinutului redus de energie specifică, nu poate fi transportat prin conducte nici la distanţe scurte.
Pentru transportul economic există două alternative:
- producerea energiei electrice cu motoare cu gaz/generatoare şi alimentarea reţelei de electricitate;
- concentrarea metanului la 90–96% vol. şi alimentarea reţelei de gaze.

Pentru concentrarea metanului prin membrane s-a dezvoltat un nou procedeu. În principiu, amestecurile de gaze se separă, atît prin membrane poroase, cît şi prin membrane fără pori de tipul solubilizare/difuziune.
Selectivitatea membranelor poroase este mai redusă decît a membranelor neporoase; din această cauză penetraţia gazelor a devenit importantă în special după introducerea membranelor de polimeri neporoase, respectiv, în formă asimetrică, ca membrană „high flux" cu grosimea stratului de separare sub 1 μm. Prin aceste membrane, gazul este transportat în trei faze:
- sorbţia gazului în suprafaţa membranei;
- difuziunea gazului dizolvat prin membrană;
- desorbţia, respectiv, evaporarea gazului din membrană.

Din anul 1985, Institutul Tehnologic al RWTH Aachen dispune de o instalaţie pilot pentru concentrarea metanului din biogaz pe platforma unei instalaţii de purificare a apelor reziduale menajere. Construcţia flexibilă a instalaţiei pentru curenţi de gaze pînă la 70 m^3n/h, cu presiunea pînă la 60 bari şi cu temperatura maximă a gazului de 130°C, permite cercetarea diferitelor sisteme de module de membrane. În instalaţie s-au cercetat, într-o perioadă de cîteva mii de ore de funcţionare, trei sisteme de membrane: modulul în spirală dezvoltat de Envirogenics, prevăzut cu acetat de celuloză şi modulurile cu fibre tubulare dezvoltate de Monsanto şi Ube Industries cu membrane de polisulfonă/silicon şi, respectiv, poliimidă. Pe baza rezultatelor obţinute s-a construit o instalaţie pentru concentrarea gazului din deşeurile menajere cu capacitatea de 200 m^3n/h, care a intrat în funcţiune în iunie 1989. Pentru asigurarea calităţii gazului, instalaţia cuprinde şi o fază de purificare pentru îndepărtarea sulfului şi a hidrocarburilor halogenate (produsul conţine: $H_2S<1$ p.p.m., Cl, $F<5$ p.p.m.). Curentul de gaz care se separă este trecut prin membrană cu presiune. Diferenţa dintre presiunile parţiale ale componentelor care trec prin membrană este determinată pentru cantitatea de gaz transportată. Efectul de separare (la penetraţia gazelor) se bazează pe vitezele de transport diferite ale fiecărei componente din gaz; din această cauză, gazele sînt frecvent denumite „gaze rapide", şi „gaze lente". În ceea ce priveşte selectivitatea, materialele din care se confecţionează membranele sînt asemănătoare din punct de vedere calitativ: acestea prezintă permeabilitate ridicată pentru componente din biogaz, dioxid de carbon, vapori de apă, hidrogen sulfurat şi oxigen şi sînt puţin permeabile la azot şi metan.
Metanolul, ca o componentă a produsului din gazul de putrefacţie sau din gazul provenit din deşeurile menajere, rămîne în produsul reţinut cu presiune ridicată. Conţinutul maxim de metan este limitat de concentraţia de azot din gazul brut. Funcţionarea instalaţiei de penetraţie a gazelor pentru concentrarea metanului este influenţată de: curentul de gaz, presiunea gazului şi temperatura gazului. Compoziţia standard a gazelor utilizate în experimente este de aproximativ 67% vol. metan, 32% vol. dioxid de carbon şi 1% vol. aer. Conţinutul de vapori de apă din gaz se reduce la un punct de condensare de aproximativ −25°C la presiunea de exploatare, într-un uscător aşezat după compresor. Diferenţa de presiune maximă pentru cele trei sisteme de module este de aproximativ 50 bari. În cadrul experienţelor s-a modificat presiunea gazului între 16 şi 40 bari. Temperaturile maxime din modul depind de materialul acestora şi sînt de 45°C pentru modulul Envirogenics, 80°C

pentru modulul Monsanto şi 120°C pentru modulul Ube Industries.

În afară de influenţa parametrilor de funcţionare menţionaţi asupra compoziţiei şi randamentului de produs, s-au cercetat diferite sisteme de moduluri, ca de exemplu cascadele de membrane cu o singură fază şi cu două faze. Unitatea Monsanto este formată din patru elemente, iar modulurile Envirogenics au 15 elemente, care funcţionează în aranjamente diferite. Mărirea raportului de presiune duce la mărirea purităţii metanului din produsul reţinut, care prezintă o penetraţie lentă, chiar dacă randamentul se reduce din cauza concentrării rapide de dioxid de carbon din curentul de gaz. Presiunea parţială a metanului şi fluxul de metan se măresc, în special, în spatele membranei. În experimente s-a stabilit factorul de descompunere prin modificarea curentului. Mărirea purităţii produsului nu este posibilă pentru factorii de descompunere la peste 0,68 dacă se iau în consideraţie pierderile de metan. La analiza compoziţiei produsului reţinut s-a constatat că dioxidul de carbon a fost îndepărtat aproape complet dar conţine aproape întreaga cantitate de azot. Această componentă nu poate fi îndepărtată cu membranele existente în prezent. La presiunea curentului de 32 bari şi la curenţi de 10—20 m^3_n/h s-a variat temperatura gazului între 30 şi 80°C. La mărirea temperaturii se măreşte şi puritatea metanului dar randamentul scade. Datele prezentate se referă la o instalaţie de membrane cu o singură fază, în care toate modulurile din partea de alimentare sînt racordate în serii. Din experienţe rezultă că în cazurile în care produsul reţinut este produsul propriu-zis, într-o instalaţie cu o singură fază se poate obţine orice grad de puritate cu neglijarea randamentului, dacă amestecul de gaze este binar.

În instalaţia cu cascadă în reflux cu două faze se poate mări randamentul, calitatea produsului fiind aceeaşi. În aceste instalaţii este necesar un compresor suplimentar pentru mărirea curentului de alimentare. Acest procedeu este mai economic datorită măririi randamentului de metan, deşi se adaugă costurile pentru compresie.

Instalaţiile cu mai mult de două faze nu sînt economice din cauza compresoarelor suplimentare.

Din experienţele de lungă durată efectuate în instalaţia pilot, rezultă că penetraţia gazelor în modulele cu membrane existente în prezent, reprezintă un procedeu sigur pentru concentrarea biogazului folosit la ardere. În afară de cerinţele de ardere, pentru urmele de componente din biogaz există limite. Astfel, conţinutul de hidrogen sulfurat nu trebuie să fie peste 1 p.p.m., iar conţinutul de hidrocarburi halogenate, pînă la 5 p.p.m. (raportat la clor). Instalaţia pentru tratarea deşeurilor menajere din Neuss este prevăzută cu o instalaţie suplimentară de adsorbţie în două faze, pentru îndepărtarea urmelor de componente. Aceasta este montată înaintea compresorului de presiune înaltă. În prima fază, hidrogenul sulfurat este oxidat catalitic pe cărbune activ la sulf elementar şi este adsorbit în porii cărbunelui. Cărbunele activ încărcat — încărcarea maximă este de aproximativ 1 kg sulf la 1 kg cărbune activ — poate fi depozitat sau ars. A doua fază de purificare conţine un cărbune activ tratat special pentru îndepărtarea hidrocarburilor halogenate. În această fază se adsorb urmele de componente, ca aromate şi terpene. Această fază este concepută ca proces termic alternativ din cauza hidrocarburilor fluorclorurate uşor volatile; cărbunele activ se regenerează cu vapori de apă. Urmele de componente care rămîn în faza apoasă se îndepărtează apoi, prin procedeele convenţionale. Deşi faza de tratare anterioară constituie 25—30% din costurile totale de investiţie, aceasta are o influenţă pozitivă asupra economicităţii procedeului.

S-au dezvoltat instalaţii optime cu membrane cu una şi două faze, cu temperatură constantă, pentru un curent de gaz brut de 370 m^3_n/h. Calculele se bazează pe caracteristicile compresoarelor şi ale modulurilor cu membrane la tratarea gazului în două faze, ţinîndu-se seama şi de costurile pentru energie, personal, întreţinere şi racordarea la reţeaua de alimentare cu gaze. Pentru economicitate, determinată în mare măsură de costurile de energie şi de preluare a gazului, soluţia optimă este cascada în reflux cu două trepte, cu membrane cu suprafaţa aproximativ egală în ambele faze. În afară de aceste calcule detaliate, pentru evaluarea unui gaz special este necesară şi compararea costurilor între penetraţia gazului şi următoarele procese alternative:

— absorbţia fizică (spălarea cu apă sub presiune, DWW);
— absorbţia chimică (spălarea cu monoetanolamină, MEA);
— adsorbţia la presiune alternativă (sită moleculară de carbon, PSA).

Pentru capacităţile de peste 300 m^3_n/h, penetraţia gazelor este mai avantajoasă în privinţa costurilor decît adsorbţia. În viitor, se vor obţine o serie de avantaje de costuri pentru penetraţia gazelor, modulurile cu membrane constituind principalul sector de investiţii al unei instalaţii de acest tip.

Chemische Industrie, nr. 9, 1989, p. 24.

L.P

Un nou procedeu de obţinere a acidului acetic

Firma BP Chemicals Ltd. a construit la uzinele din Hull o nouă instalaţie de obţinere a acidului acetic şi a anhidridei acetice într-un singur reactor. Capacitatea proiectată este de 100 000 t/an acid acetic şi 75 000 t/an anhidridă acetică. În funcţie de necesarul pieţei, raportul se poate modifica între 40/60 şi 60/40 pînă la o producţie totală de 200 000 t echivalent acid acetic. Acidul acetic obţinut are cea mai înaltă puritate şi corespunde deci standardelor farmaceutice internaţionale.

Se bazează pe procedeul Monsanto de joasă presiune şi utilizează un catalizator de rodiu modificat în mare măsură în laboratoarele de cercetare ale BP Chemicals din Hull. Firma BP Chemicals a îmbunătăţit procedeul Monsanto de carbonilare a metanolului. După această tehnologie funcţionează instalaţia de acid acetic din Hull, care a intrat în funcţiune în 1982. În 1985, peste jumătate din necesarul mondial de acid acetic era obţinut prin acest procedeu. Monoxidul de carbon obţinut prin oxidarea parţială a gazelor naturale este produs într-o instalaţie a firmei Linde AG prin procedeul Texaco Inc., iar metanolul este achiziţionat, în special, de la firma ICI. Hidrogenul obţinut ca produs secundar şi hidrogenul format în instalaţia existentă de gaz de sinteză este utilizat pentru producţia de amoniac. Azotul pentru producţia de amoniac provine de la instalaţia de descompunere a aerului din cadrul aceluiaşi complex, care pune la dispoziţie şi oxigenul pentru oxidarea parţială. Capacitatea instalaţiei este de 470 t/zi oxigen şi 1 200 t/zi azot. O instalaţie asemănătoare de descompunere a aerului va intra în funcţiune în acest an (1989) la Didcot. Actualul complex de la Hull este principalul centru de producţie a acidului acetic din Europa de vest şi produce anual peste 1 mil. t produse, din care aproape 600 000 t acid acetic. Cele două instalaţii mai vechi de acid acetic de la Hull au capacitatea de aproximativ 100 000 t/an. Procedeul utilizat este oxidarea în stare lichidă a naftei, dezvoltat de firma The Distillers Co.Ltd. Instalaţiile au fost preluate de BP Chemicals de la această firmă, în 1967. Licenţele acestui procedeu au fost vîndute în Franţa U.R.S.S. şi Japonia. În acest procedeu se obţin, ca produse secundare, acid formic şi acid propionic. În comparaţie cu carbonilarea metanolului, costurile fixe şi de capital sînt aproape duble. În al treilea procedeu de obţinere a acidului acetic, respectiv, obţinerea acetaldehidei din etanol, costurile sînt, de asemenea, duble faţă de procedeul pe bază de metanol.

Carbonilarea metanolului reprezintă, deci, cel mai economic procedeu. Din 1985, aproximativ 55% din capacităţile mondiale, respectiv, aproximativ 3,5 mil. t se obţin prin acest procedeu. Aproximativ 600 000 t se obţin din nafta, iar procedeul bazat pe etilenă-acetaldehidă înregistrează un regres, începînd din anul 1975. BP Chemicals va livra anual 260 000 t acid acetic obţinut în instalaţiile din Hull şi din Texas (instalaţie achiziţionată de la firma Monsanto printr-un contract valabil pînă în anul 1996), pentru obţinerea acidului tereftalic pur şi a dimetiltereftalatului, materiile prime pentru poliester.

Firma BP va continua să îmbunătăţească tehnologia, nu atît pentru mărirea cantităţii, cît şi pentru obţinerea unor avantaje în concurenţă.

Cererea de acid acetic nu va avea în următorii ani o creştere la fel de puternică ca pînă în prezent. Rata de creştere va fi de 2—3% în comparaţie cu 5% pînă în prezent. Creşterea va fi diferită

de la o zonă la alta: în Europa de vest, aproximativ 1,4–1,9%, în S.U.A., 2,5–3%, în Japonia, 0,5%, iar în celelalte ţări, 3,3%.

Cererea va creşte în ţările din Europa de est, în ţările în curs de dezvoltare din Orientul Îndepărtat şi în America de Sud. Dezvoltarea pieţei va depinde de cele două domenii principale de utilizare: acetatul de vinil şi acidul tereftalic/dimetiltereftalatul pur. De asemenea, va creşte consumul de acid acetic pentru acetatul de celuloză utilizat, în special pentru fabricarea filtrelor de ţigări. Domeniile de utilizare restrînse, speciale sau noi, ca medicina sau de exemplu acetatul de calciu şi magneziu utilizat ca agent pentru îndepărtarea gheţei pe şosele, prezintă perspective de dezvoltare.

Chemische Industrie, nr. 9, 1989, p. 80.

L.P.

Cercetări în domeniul materialelor plastice biodegradabile

Cercetătorii din laboratoarele Argonne National din Illinois au dezvoltat un procedeu prin care deşeurile alimentare, de exemplu cojile de cartofi sînt transformate într-o sursă pentru obţinerea materialelor plastice biodegradabile. Deşeurile alimentare sînt transformate în glucoză şi apoi în acid lactic, o materie primă utilizată la obţinerea polimerilor şi copolimerilor degradabili, cu proprietăţi mecanice deosebite. Materiile prime cu cost redus, cum ar fi cojile de cartofi şi zerul de brînză, au stimulat utilizarea acidului lactic în fabricarea materialelor plastice biodegradabile şi/sau fotodegradabile.

Hydrocarbon Processing, nr. 9, 1989, p. 31.

L.P.

O nouă tehnologie de decontaminare a reziduurilor

UOP a dezvoltat o nouă tehnologie pentru purificarea reziduurilor lichide organice şi, în general, a reziduurilor toxice. Ca un rafinament la tehnologia convenţională de hidrotratare, firma UOP a intervenit cu separarea selectivă şi/sau transformarea heteroatomului contaminant cum ar fi: halogenii, sulful, azotul, oxigenul şi compuşii organometalici din reziduuri. Tehnologia este uşor adaptabilă la o gamă largă de reziduuri lichide, printre care se includ: lichidele contaminante cu PCB; uleiurile industriale reziduale şi lubrifianţii uzaţi; reziduurile lichide contaminate cu compuşi organo-metalici volatili şi/sau cu metale grele; reziduurile din procesele cu compuşi organici ai halogenilor şi lichidele contaminate cu halogen; lichidele contaminate cu sulf şi azot, gudroane de cărbune, reziduuri de la fracţionare; amestecurile de lichide organice şi soluţii apoase.

Firma UOP menţionează că procedeul constituie o alternativă perfectă pentru incinerare şi alte procese oxidative termice.

Hydrocarbon Processing, nr. 8, 1989, p. 27.

L.P.

Biotehnologia în R. S. F. Iugoslavia

Biotehnologia din Iugoslavia, cu tradiţie în domeniul fermentaţiei şi al prelucrării laptelui s-a dezvoltat atît pe baza tehnologiei şi echipamentelor de import, cît şi pe baza tehnologiilor proprii (antibiotice, enzime hidrolitice, Dextran, unele vitamine). De exemplu, producţia de tetraciclină realizată la uzinele din Krk şi Pliva constituie 12% din producţia mondială, iar producţia de bacitracină de uz veterinar, realizată la Krk, constituie 25%. Capacitatea instalaţiei de Dextran de la Zdravlje este de 15 t/an. O serie de peniciline semisintetice au fost brevetate. Dezvoltările pe zone sînt diferite, condiţionate de materiile prime. Cele mai mari producţii se obţin în Serbia şi Vojvodina, Slovenia şi Croaţia. În Bosnia-Herţegovina s-a construit o instalaţie de sirop de fructoză şi, în prezent, se construieşte o instalaţie de lisină.

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE PRODUSE BIOTEHNOLOGICE DIN 1986 (TONE)

Etanol, purificat tehnic	52 000
	5 500
Acid citric	3 500
Acid lactic, tehnic	800
Penicilină	60
Tetraciclină	500
Bacitracin	400
Dextran	15
Acid ascorbic	1 200

Alte produse biotehnologice obţinute în Iugoslavia sînt proteinele umane, proteozele, pectinazele, amilazele şi siropul de fructoză. Produsele biotehnologice importate în 1986 sînt prezentate în tabelul 2.

Dezvoltarea anterioară nu este considerată satisfăcătoare din următoarele motive:

- utilizarea insuficientă a bazei de materii prime;
- lipsa unor tehnologii proprii şi utilizarea insuficientă a procedeelor importate;
- în industrie nu s-a realizat finisarea înaltă a unor echipamente specifice;
- lipsesc mijloacele pentru cercetare şi dezvoltare, şi cele pentru realizarea unor investiţii;
- lipsa unui personal calificat.

Principala materie primă pentru industria biotehnologică din Iugoslavia este porumbul, dar este considerat prea scump pentru utilizarea acestuia ca materie primă pentru fabricarea etanolului. Porumbul va fi utilizat, mai mult decît pînă în prezent, pentru obţinerea substanţelor chimice fine şi a produselor chimice performante. Datorită condiţiilor de cultură bune pentru topinambur (plantă persistentă, cu aspectul asemănător cu floarea-soarelui, ai căror bulbi sînt bogaţi în hidraţi de carbon) s-au extins culturile, de exemplu în Vojvodina, astfel că această plantă va fi o materie primă biotehnologică pentru producţia de masă a purtătorilor de energie (etanol).

Chemische Technik, iul. 1989, p. 310.

L.P.

Tabelul 2

PRODUSELE BIOTEHNOLOGICE IMPORTATE ÎN 1986 (TONE)

Acizi organici	acid citric	1 100
	acid itaconic	464
	acid tartric	251
	acid lactic	33
	acid gluconic	5
Aminoacizi	glutamat de sodiu	3 400
	alţi aminoacizi	4 800
Vitamine	riboflavină	22
	cobalamin	8
	vitamină D şi derivaţi	10
	acid ascorbic	254
Enzime	— pentru scopuri industriale (amilaze, peptidaze, lipaze, pectinaze)	430
	— pentru scopuri farmaceutice	16
Antibiotice	penicilină şi derivaţi	113
	ampicilină	97
	cefalosporină	34
	tetraciclină şi derivaţi	70
	streptomicină şi derivaţi	39
	alte antibiotice	146

Îndepărtarea oxizilor de carbon din gazul de sinteză din instalația de amoniac. I

În mod obișnuit, conținutul de oxid de carbon din gazul de sinteză, după ambele etape de reformare, este de circa 13%, iar conținutul de dioxid de carbon, de circa 8%.

Într-un proces de gazeificare (oxidare parțială), conținutul de oxizi de carbon al gazului de sinteză brut este mult mai mare datorită raportului H/C mult mai mic în materiile prime grele utilizate. Astfel, într-o instalație pe bază de cărbune, 50% sau mai mult este oxid de carbon și 12%, dioxid de carbon. Nici oxidul de carbon și nici dioxidul de carbon nu pot fi tolerate în bucla de sinteză a unei instalații de amoniac nici chiar în concentrații mici, întrucît reduc presiunile parțiale ale speciilor care reacționează și, deci, rata de conversie și pot otrăvi catalizatorul pe bază de fier la temperatura înaltă și presiunea din convertizor. Dioxidul de carbon poate reacționa cu amoniacul în gazul care circulă și formează depuneri solide de carbamat de amoniu, care este foarte corosiv. Oxidul de carbon este greu de separat de componentele dorite ale gazului de sinteză (hidrogen și azot). Are aproximativ aceeași solubilitate în apă (adică foarte mică) și soluția nu este nici acidă, nici bazică. De asemenea, oxidul de carbon este foarte otrăvitor, astfel încît, chiar dacă ar fi ușor de separat, ar reprezenta un pericol pînă cînd ar fi utilizat sau ars. Dioxidul de carbon este mai solubil în apă și este moderat acid ceea ce înseamnă că poate fi curățat din gaz prin spălare cu o soluție apoasă alcalină.

Oxidul de carbon poate fi transformat în dioxid de carbon, cît timp se mai află în gazul de sinteză, printr-o reacție cu aburul, cunoscută ca reacție de schimb apă—gaz sau conversie de schimb a CO.

Din punct de vedere cinetic, viteza de reacție este foarte scăzută la temperaturi care sînt destul de mici pentru a produce o bună conversie de echilibru teoretic. Reacția este aproape neinfluențată de schimbările de presiune. Este necesară prezența unui catalizator care să mărească viteza de reacție. Primii catalizatori de conversie folosiți erau pe bază de magnetită (Fe_3O_4) stabilizată cu Cr_2O_3, acest tip de catalizator fiind utilizat încă și în prezent. Operează la viteză utilă, la temperaturi de peste 350°C, și, prin utilizarea a două straturi de catalizatori cu răcire între straturi, se pot obține concentrații de oxid de carbon la ieșire de circa 1% în volum. În primele instalații de amoniac, dioxidul de carbon a fost îndepărtat cu un sistem de spălare alcalin sau apă, iar urmele finale ale ambilor oxizi au fost îndepărtate prin spălare la presiune înaltă cu „soluție de cupru", o soluție apoasă de formiat cupros sau acetat saturat cu amoniac, care poate forma reversibil un complex cu oxidul de carbon ce poate fi descompus într-o coloană de regenerare, prin depresurizare. Dezavantajele acestei tehnici constau în coroziune și pericol de toxicitate, astfel încît s-au căutat alternative.

În instalațiile de gazeificare, etapa finală de purificare a gazului de sinteză este, de obicei, „o spălare cu azot lichid". Se utilizează azotul produs secundar de la unitatea criogenică de separare a aerului, care este necesară pentru a produce oxigen pentru procesul de gazeificare. Acest oxigen este necesar pentru că volumul de aer cerut pentru a avea loc procesul de gazeificare ar conține mult mai mult azot decît cantitatea stoichiometrică cerută pentru sinteza amoniacului. Spălarea cu azot prezintă avantajul că îndepărtează oxidul de carbon care rămîne și urmele de alte impurități, inclusiv metan și alte hidrocarburi ușoare, iar condițiile de operare pot fi ajustate astfel încît să se evapore cantitatea exactă de azot în gazul de sinteză. De aceea, unitatea de gazeificare poate funcționa mai bine cu oxigen decît cu aer îmbogățit, ceea ce permite utilizarea unui echipament mai mic și astfel, crește eficiența termică.

În instalațiile de reformare cu abur, care nu necesită oxigen, un sistem de spălare cu azot este evident neeconomic dar, datorită descoperirii, în anii '60, a unui catalizator de conversie a CO pe bază de cupru, mult mai activ, s-a putut mări proporția de CO transformat în CO_2 prin trecerea gazului de sinteză prin una sau mai multe trepte de conversie care operează la temperaturi mai scăzute (200—250°C) lăsînd un conținut de CO rezidual de circa 0,3—0,5%. Acesta nu este separat de gaz, însă, împreună cu circa 0,25% CO_2 (care rămîne după îndepărtarea majorității CO_2) este transformat înapoi în metan, prin reacția reversibilă de reformare cu abur peste un catalizator pe bază de nichel, la 300—350°C. Nivelul rezidual de oxizi de carbon după această treaptă este mai mic de 5 p.p.m.

Nitrogen, nr. 180, iul-aug. 1989, p. 20.

L.P.

Îndepărtarea fosfatului din apele reziduale

Fosfații sînt elemente nutritive vitale pentru plante și animale. La prelucrarea lor, însă, se obțin ape reziduale care prezintă un adevărat pericol ecologic. Din această cauză, s-a pus la punct o serie de procedee pentru tratarea acestor ape reziduale.

Astfel, societatea Smit Transformatoren B.V. a pus la punct un procedeu magnetic de tratare a apelor reziduale. Acestea, după pretratarea mecanică și biologică, sînt tratate cu carbonat de calciu (200 mg/l), un floculant pe bază de polimer (2—3 mg/l) și magnetită (Fe_3O_4, 1 mg/l). Fosfații precipită în mediul alcalin creat de carbonatul de calciu și particulele formează o coalescență cu polimerul și magnetita. Un cîmp electromagnetic de aproximativ 0,1 tesla/m atrage particulele într-o plasă de oțel inoxidabil, unde sînt menținute pînă cînd magnetul este separat. Se reciclează peste 99% din Fe_3O_4.

Universitatea tehnică din Berlin (R. F. Germania) a pus la punct un procedeu nou de îndepărtare a fosfaților din apele reziduale, care permite scăderea volumului de nămol cu 60% și reciclarea reactivului de clorură ferică. După tratarea mecanică și biologică, apele reziduale care conțin fosfat sînt tratate cu clorură ferică, precipitînd fosfații și complecșii de metale grele. Nămolul este încărcat într-un reactor agitat, umplut cu apă, unde se stropește hidrogen sulfurat din partea de jos, în proporție stoichiometrică față de conținutul de fier al nămolului. Timpul de menținere este de 6 min, cînd tot fosfatul este dizolvat. După centrifugare, porțiunea dizolvată este tratată cu hidroxid de calciu într-un alt reactor agitat, pentru a produce fosfat de calciu, utilizat ca îngrășămînt. Soluția rămasă are un conținut de fosfat mult mai scăzut (0,7 mg/l) decît în cazul utilizării carbonatului de calciu, în loc de clorură ferică. Solidele sînt tratate cu acid clorhidric formînd clorură ferică, care este reciclată. Un alt procedeu nou de reciclare a fosfaților a fost pus la punct de Departament of Water Technology de la Nuclear Research Center din Karlsruhe. Acesta utilizează alumină activată în filtre cu strat fix.

Funcționînd la temperatură ambiantă, alumina absoarbe pînă la 99% fosfat din apele reziduale într-un timp de 0,5—1 h. Alumina este regenerată prin spălarea de două ori cu hidroxid de sodiu 50%, timp de 45 min. Soluția regenerată este tratată de două ori cu suspensii de hidroxid de calciu, pentru a converti 85—90% din fosforul din soluție în fosfat de calciu.

Phosphorus and Potassium nr. 163, nov.-dec. 1989, p. 27.

L.B.

• cooperare - dezvoltare

În Spania, s-au terminat reamenajările la instalațiile de producere a amoniacului de la Cartagena și Puertollano. Lucrările au fost făcute de societatea Uhde GmbH din R. F. Germania și s-au axat pe convertirea instalațiilor pentru a utiliza gaz natural, în loc de petrol, și pentru a micșora consumul de energie. La Cartagena, capacitatea instalației a crescut de la 217 000 la 228 000 t/an. N.

Nitrogen, nr. 180, iul.-aug. 1989, p. 9.

L.B.

Societatea Cominco Fertilizers a încheiat o convenție cu societatea M.W. Kellogg Company pentru a-i reamenaja două din instalațiile sale de producere a amoniacului, cele de la Borger, Texas, și Carseland, Alberta. Reamenajarea se va face pentru a crește producția și eficiența. Instalația de la Borger își va mări producția pînă la 1 230 t/zi.

Nitrogen, nr. 180, iul.-aug. 1989, p. 10.

L.B.

S-a semnat un contract între societatea Chemie Linz din Austria și Uhde din R. F. Germania, pentru construirea, la Agrolinz, a unei instalații de producere a amoniacului cu o capacitate de 500 t/zi. Instalația va intra în funcțiune la sfîrșitul acestui an.

Fertilizer International, nr. 276, aug. 1989, p. 12.

L.B.

În R. P. Chineză, la complexul chimic Jinxi din provincia Liaoning se va construi o instalație pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 1 000 t/zi, și o instalație pentru producerea ureei, cu o capacitate de 1 750 t/zi. Societatea C. F. Braun va furniza procedeul pentru fabricarea amoniacului, iar societatea Snamprogetti va da tehnologia pentru producerea ureei.

Fertilizer International, nr. 275, iul. 1989, p. 12.

L.B.

Societatea Dow Chemical va construi o uzină pentru producerea stirenului monomer, cu o capacitate de 450 000 t/an, ceea ce va permite închiderea celor două instalații de la Terneuzen, Olanda, a căror exploatare nu este prea rentabilă. Instalația va intra în producție la sfîrșitul acestui an și va mări capacitatea societății de producere a stirenului de la 740 000 la 950 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 123.

L.B.

Societatea BASF va construi în Spania, la Tarragone, o instalație pentru producerea neopentilglicolului, care se utilizează la producerea poliesterilor. Instalația va avea inițial o capacitate de 121 000 t/an, care va putea ulterior să ajungă la 24 000 t/an și va intra în funcțiune la începutul anului 1990.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 124.

L.B.

Societatea General Electric Plastics va construi al doilea complex european în Spania. Se vor investi 2 mld. dolari în 10 ani și complexul va produce siliconi, polibutilentereftalat, policarbonați și, probabil, clor, bisfenol A și alți intermediari. Prima instalație va intra în funcțiune în anul 1991.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 124.

L.B.

În Spania, la Tarragone, societatea Industrial Quimicas Asociadas va mări cu 25% capacitatea instalației sale de producere a oxidului de etilenă. Capacitatea instalației va ajunge la 90 000 t/an și cheltuielile proiectului sînt estimate la 1 mld. pesetas. Această extindere va permite, de asemenea, să crească producția de polioli, etilenglicol etc.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 128.

L.B.

În R. P. Chineză, la Hefei, societatea Krebs va construi o uzină pentru producerea microsuspensiilor de PVC, cu o capacitate de 12 500 t/an. Se va utiliza procedeul MSP-3 al societății ATOCHEM, prin care se vor obține rășini de calitate superioară pentru utilizări specifice.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 128.

L.B.

O nouă instalație pentru producerea polietilenei va fi construită la Gonfreville-L'Orcher, de către societatea ATOCHEM. Ea se va baza pe un nou procedeu ATOL, care utilizează noi sisteme catalitice în fază gazoasă și care permit să se producă în aceeași instalație o gamă largă de PE liniari de înaltă și joasă densitate.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 129.

L.B.

Societatea Oliofiat Iberica din Spania va construi, la Sagunto, o instalație de amestecare și condiționare a uleiurilor lubrifiante. Investiția necesară va fi de 1,3 mld. pesetas și va intra în funcțiune la începutul acestui an. O parte considerabilă a producției va fi exportată.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 129.

L.B.

O nouă instalație pentru producerea clorului și a sodei va fi construită de societatea Du Pont utilizînd tehnologia pusă la punct de societatea ICI, cu electrolizoare cu membrană FM21-SP. Noua instalație va fi implantată în Irlanda de Nord și va intra în funcțiune în acest an. Electrolizoarele FM21-SP utilizează membrane din polimeri perfluorurați, care permit o reducere a consumului de energie cu 7%.

Informations Chimie, nr. 299, nov. 1988, p. 129.

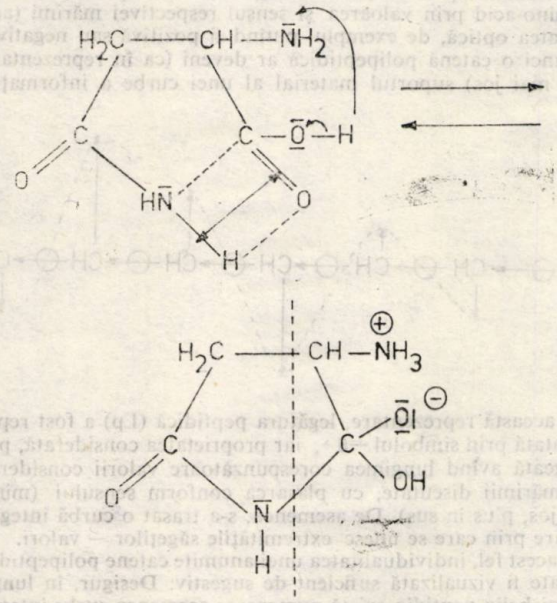
L.B.

BIOTEHNOLOGIE

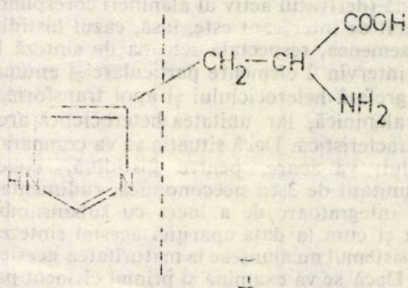
VII. Bioinformatica

Semnificaţia existenţei unui amino-acid într-o anumită categorie bine definită poate fi, de multe ori, numai în aparenţă simplă. Structura sa, aşa cum ne apare ea, deci implicînd cunoştinţele clasice de chimie organică, poate spune anumite lucruri (destul de interesante de altfel) pe care, însă, nu trebuie să le considerăm ca singură informaţie, ci, mai curînd, ca pe o informaţie de bază, o informaţie actuală, minimă, şi, într-un anumit sens, primitivă. Ceea ce completează, însă, în mod hotărîtor caracterul bioinformatic al structurii unui amino-acid (în sensul cel puţin de informaţie intrinsecă) este, în primul, rînd, modul în care amino-acidul este sintetizat de biosistem, iar în al doilea rînd, felul în care biosistemul îl plasează în diverse structuri materiale (în acest fel, dînd structurii sale interpretarea proprie caracteristică).

Ilustrarea celei de-a doua trăsături structurale (interpretative) a structurii aminoacizilor poate fi făcută, de exemplu, prin considerarea cazului asparaginei, la care, printre alte proprietăţi chimice, este cunoscută şi această izomerizare:

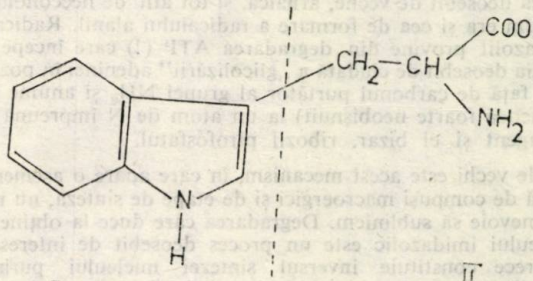


Aşa cum reiese din schema reacţiei, asparagina poate funcţiona şi în forma ciclică. Axul punctat din formularea respectivei structuri va realiza separaţia celor două zone structurale ale compusului (informaţională în stînga axului şi neinformaţională în dreapta axului). Este evident că situaţia diferă mult faţă de cea a structurii liniare în care asparagina se comportă ca un amino-acid oarecare. Structura ciclică are o semnificaţie deosebită, care poate fi înţeleasă din punctul de vedere al biosistemului, numai dacă se consideră faptul că asparagina este un component foarte obişnuit al glicopeptidelor în a căror structură este, de foarte multe ori, plasat exact la limita celor două tipuri de componente (peptidic şi glucidic). Prin proprietatea sa de a funcţiona într-o formă liniară, deschisă, şi într-o formă ciclică, asparagina mimează structural a furonoză (curios, pironozele nu au acelaşi succes, glutamina, nefiind utilizată în acelaşi fel), şi este asimilată în zona glucidică (şi mult mai uşor decît oricare alt amino-acid). Asupra modului în care amino-acizii sînt sintetizaţi trebuie remarcat faptul interesant că structura, ea însăşi, aşa cum o percepem în reprezentările noastre, sugerează o schemă de organizare statică de la care derivă, pentru noi, o posibilă cale generală de sinteză a amino-acizilor. Acest fapt este consonant cu problema amino-acizilor bizari prezentată anterior. Sînt numiţi bizari, amino-acizi, ca: mimozina, leucenolul, acidul stizolobic, vilardiina etc. pentru raritatea lor, pentru caracterul vizibil de fosilă biochimică, în fine, pentru faptul că, deşi inscriptibili în catene polipeptidice, ei rămîn necodificabili (deci nerecunoscuţi ca peptidici selectaţi). Examinarea a patru dintre cei mai „banali" amino-acizi codificabili va furniza unele ilustrări interesante în sensul celor discutate anterior. Pentru aceasta, trebuie făcută o foarte sumară examinare a structurii lor:



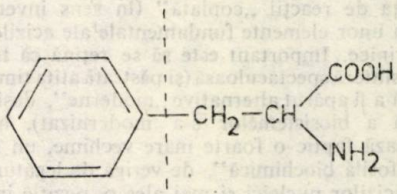
Histidină

(β-imidazolilalanină)



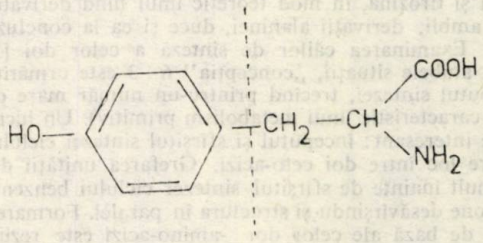
Triptofan II

(β-indolililamină)



Fenil-alanină III

(β-fenilalanină)



Tirozina IV

(β-hidroxifenilalanină)

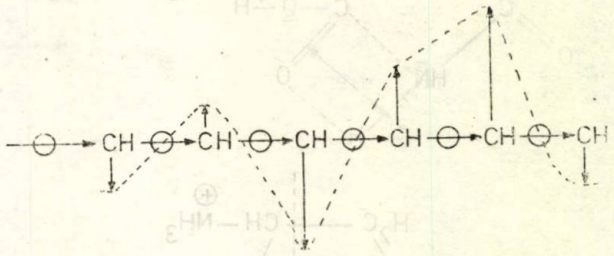
Este evidentă existenţa unui plan structural general al celor patru amino-acizi (pus în evidenţă prin axul punctat din formule).

Acesta reduce toţi aceşti compuşi la un plan structural de tip radical $+C_\alpha$ (în cazul compuşilor III şi IV apare chiar planul 6+3 caracteristic şi altor compuşi naturali, cum ar fi precursorii liguininei). Considerînd nomenclatura, sistematică (redată în acest scop în paranteză), se constată că toţi aceşti compuşi sînt derivaţi funcţionali ai alaninei, care, teoretic, ar apare prin ß-substituţia acesteia (sau a unui derivat reactiv al ei). Trebuie să se recunoască faptul că dacă o asemenea

schemă de reacţie ar reprezenta o cale metabolică adevărată ar fi o dovadă a considerării compuşilor (chiar de către sistem) ca derivaţi alaninici. Acest lucru, desigur, trebuie considerat cu anumite rezerve derivate din interpretarea evoluţiei respectivelor metabolisme. Totuşi, în cazul triptofanului, schema de formare din derivat heterociclic ß-substituit şi serină (derivatul activ al alaninei) corespunde realităţii [1]. Deosebit de interesant este, însă, cazul histidinei în care este, de asemenea, respectată schema de sinteză heterociclu +3. Aici intervin 2 elemente particulare şi anume: unitatea de 3 este grefată heterociclului şi apoi transformată pînă la structura alaninică, iar unitatea heterociclică are o origine absolut caracteristică. Dacă situaţia se va compara cu sinteza triptofanului, va apare, pentru histidină, concluzia unei sinteze a unităţii de 3 ca neeconomică, rudimentară (străină concepţiei integratoare de a lucra cu subansamblele prefabricate, ca şi cum la data apariţiei acestei sinteze, informaţional, biosistemul nu ajunsese la maturitatea acestei concepţii de lucru). Dacă se va examina şi primul element particular al sintezei metabolice a histidinei ne vom convinge că presupunerile anterioare sînt de fapt concluzia logică a faptelor brute. Acest radical imidazolil provine dintr-o cale metabolică deosebit de veche, arhaică, şi tot atît de neeconomică precum era şi cea de formare a radicalului alanil. Radicalul imidazolil provine din degradarea ATP (!) care începe cu reacţia deosebit de ciudată a „glicolizării" adeninei în poziţia orto faţă de carbonul purtător al grupei NH_2 şi anume (de asemenea foarte neobişnuit) la un atom de N împreună cu un agent şi el bizar, ribozil pirofosfatul.

Cît de vechi este acest mecanism, în care apare o asemenea risipă de compuşi macroergici şi de etape de sinteză, nu mai este nevoie să subliniem. Degradarea care duce la obţinerea nucleului imidazolic este un proces deosebit de interesant deoarece constituie inversul sintezei nucleului purinic. Glicolizarea care va deschide heterociclul va surveni exact în punctul în care, prin procesul de sinteză, se închide heterociclul. Există o singură concluzie: sinteza histidinei începe cu secvenţa de reacţii „copiată" (în sens invers, evident) din sinteza unor elemente fundamentale ale acizilor nucleici: bazele purinice. Important este să se reţină că traversînd o asemenea sinteză spectaculoasă (şi păstrată atîta timp în această formă fără a fi apărut alternative „moderne", deşi concepţia structurală a biosistemelor s-a modernizat), histidina îşi demonstrează faptic o foarte mare vechime, un statut categoric de „fosilă biochimică", de verigă de legătură cu metabolismul acizilor nucleici şi mai ales o poziţie indiscutabilă de apartenenţă la categoria primilor amino-acizi codificabili (ipoteza evoluţiei codului genetic presupune existenţa unui prim grup mai restrîns, codificat prin două baze nucleice, care apoi a fost extins prin codificarea prin trei baze nucleice). În concluzie, pare judicios să se admită histidinei apartenenţa la primul grup de codificare, iar triptofanului, la cel de-al doilea. Considerarea celorlalţi doi amino-acizi: fenilalanina şi tirozina, în mod teoretic unul fiind derivatul celuilalt şi ambii, derivaţii alaninei, duce şi ea la concluzii interesante. Examinarea căilor de sinteză a celor doi [2] arată că în ambele situaţii, „concepţia" 6+3 este urmărită de la începutul sintezei, trecînd printru-un număr mare de etape (fapt caracteristic unui metabolism primitiv). Un lucru deosebit de interesant: începutul şi sfîrşitul sintezei ciclului benzenic are loc între doi ceto-acizi. Grefarea unităţii de, 3 se face mult înainte de sfîrşitul sintezei ciclului benzenic cele două zone desăvîrşindu-şi structura în paralel. Formarea structurilor de bază ale celor doi amino-acizi este rezultatul transformării diferite a aceluiaşi compus (acidul prefenic). Acest ultim fapt arată limpede că tirozina, considerată derivatul fenilalaninei (şi se cunosc enzime care ar putea proceda astfel, dar iată că nu se întîmplă astfel), este în realitate echivalentul oxidat al acesteia şi nimic altceva. Plasarea ei în asemenea poziţii de către biosistem sugerează (alături de complicatele căi de sinteză a celor doi amino-acizi) pentru aceşti compuşi apartenenţa lor la grupul primilor amino-acizi codificabili. Totodată ultima etapă a formării acestor amino-acizi (din derivaţii piruvici corespunzători prin transaminare cu acid glutamic) sugerează contemporaneitatea apariţiei lor cu cea a acidului glutamic (în a cărui lipsă ei nu vor fi putut apare) şi, de asemenea, constituie dovada sigură a considerării de către biosistem a celor doi amino-acizi ca derivaţi ai alaninei (şi aceasta se formează din acid piruvic şi acid glutamic, tot prin transaminare).

În fine, considerînd structura polipeptidică drept o însumare a proprietăţilor amino-acizilor cuprinşi în ea (inclusiv a proprietăţilor „istorice" şi deci, cu o valoare informaţională generală) este util să se reţină că fiecărui amino-acid îi pot fi asociate o serie de proprietăţi dintre cele mai felurite (dar semnificative), cum ar fi: efect inductiv-static (+Is sau −Is) (dar nu şi efect de conjugare), *p*H izoelectric, autoasociere, un anumit raport structural hidrofil/hidrofob, un număr de unităţi de codificare (codoni), o anumită valoare a activităţii optice (cu întrerupere la nivelul glicocolului, pentru care ea este zero), un anumit număr de L_H etc. Aşa cum este uşor de observat, unele dintre aceste proprietăţi îşi menţin valoarea indiferent de poziţie (fiind invariante în raport cu integrarea peptidică), în timp ce altele, din contră (în limitele unor criterii nu întotdeauna cunoscute în întregime), sensibile la actul încatenării, confluează (mai mult sau mai puţin) în cadrul unui efect de însumare, astfel încît, pentru acestea, se poate vorbi de o nouă pereche de mărimi: mărimea în stare încatenată şi diferenţa faţă de mărimea amino-acidului în stare liberă. Admiţînd, prin urmare, o mărime oarecare dintre cele menţionate sau oricare alta şi făcînd abstracţie de efectul de integrare catenară (absolutizarea sa ar anula caracterul informaţional al încatenării care se sprijină tocmai pe menţinerea unei anumite individualităţi a componentelor), dacă s-ar reprezenta fiecare amino-acid prin valoarea şi sensul respectivei mărimi (activitatea optică, de exemplu, putînd fi pozitivă sau negativă), atunci o catenă polipeptidică ar deveni (ca în reprezentarea de mai jos) suportul material al unei curbe a informaţiei.



În această reprezentare, legătura peptidică (Lp) a fost reprezentată prin simbolul —θ→, iar proprietatea considerată, prin săgeată avînd lungimea corespunzătoare valorii considerate a mărimii discutate, cu plasarea conform sensului (minus în jos, plus în sus). De asemenea, s-a trasat o curbă integratoare prin care se unesc extremităţile săgeţilor — valori.

În acest fel, individualitatea unei anumite catene polipeptidice poate fi vizualizată suficient de sugestiv. Desigur, în lungul unui helix peptidic există numeroase asemenea curbe integratoare corespunzînd numeroaselor proprietăţi ale amino-acizilor. Existenţa lor defineşte un spaţiu informaţional (evident imaterial, dar cu strictă determinare materială) care îmbracă scheletul polipetidic. Trebuie precizat că asemenea curbe se găsesc în permanentă mişcare datorită variaţiei valorilor individuale ca urmare a interacţiunii cu mediul, astfel încît, în fiecare clipă, o catenă polipeptidică apare ca un corp peste care este încolăcit un număr de şerpi în mişcare continuă. O asemenea reprezentare ar putea sugera, în mod aproximativ, marea complexitate a fenomenului informaţional reprezentat de structura polipeptidică. Realizarea unor asemenea structuri nu putea rămîne în afara unui sistem de control foarte sever. Se pare că cel mai eficient control este cel prin monomer, cu considerarea structurii de gradul I (secvenţială) drept criteriu fundamental de control.

Dintre toţi compuşii, proteinele au fost cele care au format obiectul unui asemenea sistem riguros, exprimat printr-un mecanism bioinformaţional de o covîrşitoare importanţă, şi anume codificarea (raportul de corespondenţă, 1-amino-acid-3 baze nucleice). Una din trăsăturile cele mai caracteristice ale codului genetic, degenerarea [3], este încă departe de a fi pe deplin înţeleasă deşi are legături cauzale foarte puternice, atît cu evoluţia fenomenului codificării, cît şi cu mecanismul desfăşurării sale (în mai multe direcţii). Se face observaţia că degenerarea (corespondenţa faţă de un amino-acid a mai multor triplete) prezintă anumite trăsături pe care le considerăm insuficient exploatate. Din acest punct de vedere, se observă că tripletele codificatoare (codonii)

Tabelul 1

Degenerarea codului genetic

Nr. crt.	Amino-acidul	Numărul de codoni	Formula degenerării
1	Arginină	6	2×I+3×II+1×III
2	Leucină	6	2×II+3×III+1×IV
3	Glicocol	4	2×I+2×II
4	Alanină	4	2×I+2×II
5	Prolină	4	2×I+2×II
6	Treonină	4	2×II+2×III
7	Serină	4	2×II+2×III
8	Valină	4	2×II+2×III
9	Izoleucină	3	1×III+3×IV
10	Fenilalanină	2	1×III+1×IV
11	Tirozină	2	1×III+1×IV
12	Cisteină	2	1×II+1×III
13	Histidină	2	1×II+1×III
14	Acid aspartic	2	1×II+1×III
15	Acid glutamic	2	1×II+1×III
16	Asparagină	2	1×III+1×IV
17	Glutamină	2	1×II+1×III
18	Lizină	2	1×III+1×IV
19	Triptofan	1	1×II+1×III
20	Metionină (PORNIRE)	1	1×III
21	STOP	3	2×III+1×IV
	Total de categorii	4 (2)	1 (3) 1(3) 1 (3) 7 (2) 4 (2) 6 (1) 6 (1) 13 (1)
	Total general	4	14 18 7

sînt de patru tipuri: I, II, III, IV, avînd, respectiv, forma *MMM*, *MMm*, *Mmm* şi *mmm*, care corespund, respectiv, unui număr total de legături de hidrogen (L_H) complementare, de: 9, 8, 7 şi 6 (I: *MMM:* 9 L_H II: *MMm:* 8 L_H, III: *Mmm:* 7 L_H, IV: *mmm:* 6 L_H). Prin *M* se înţelege nucleotid care stabileşte $3L_H$, iar prin *m*, nucleotid care stabileşte 2 L_H, adică guanină — citozină şi respectiv adenină-timină (uracil). În acord cu acest sistem de clasificare a codonilor, reprezentat prin structura grafică menţionată, se obţine pentru repartiţia codonilor faţă de amino-acizii codificabili, următorul tip de tabel, în care sînt prezentaţi amino-acizii şi evenimentele informaţionale (PORNIRE, STOP) şi respectivele formule ale degenerării lor.

În tabelul 1 s-a înscris în rubrica a 3-a, numărul codonilor, dar se atrage atenţia că aceasta înseamnă: redundanţa, poziţia evolutivă, anumite reguli de încatenare şi alţi asemenea factori asupra cărora se va reveni. De asemenea, se precizează că în structura grafică de stabilire a celor patru tipuri de codoni s-a procedat numai cantitativ pentru a putea generaliza şi a nu complica lucrurile prea mult. Astfel, în cazul structurilor II (la fel şi III) forma *MMm* include şi cazurile particulare *mMM* şi *MmM*. Prin aceasta, se subliniază criteriul cantitativ al numărului de L_H/tip de codon. S-a prezentat această formalizare pentru a ilustra existenţa în cadrul procesului codificării (act bioinformaţional esenţial), a unor reguli încă neexplorate.

Bibliografie

1. LEHNINGER, B. L., „Biochemistry", sec. Ed., New York, 1975, p. 552.
2. MICHAL, G., „Biochemical Pathways", Boehringer Mannheim 1987, D_3, E_3, F_2
3. MORARU, I. şi ANTOHI, S. „Introducere în genetica moleculară" Ed. Medicală, Bucureşti, 1966, p. 92.

M. ZAMFIR

noutăţi pe meridiane

Utilizarea potasiului pentru îndepărtarea bifenililor policloruraţi din sol

Bifenilii policloruraţi sînt, în special, utilizaţi ca mediu de izolare la transformatoarele electrice răcite cu ulei. Deoarece ei sînt toxici persistenţi şi prezintă un pericol ecologic, trebuie găsite soluţii pentru a fi îndepărtaţi din solurile unde au fost deversaţi. Astfel societatea PEI Associates Inc. a anunţat un nou procedeu pentru curăţirea solului contaminat cu bifenili policloruraţi. În testele iniţiale s-a constatat că au fost îndepărtaţi 99,8% din bifenilii cloruraţi. Avantajul este că tratarea se face pe loc şi solul poate fi din nou utilizat. El constă din amestecarea solului contaminat cu bifenili policloruraţi (concentraţia 3 500 p.p.m.), cu un amestec de hidroxid de potasiu şi polietilenglicol, într-un amestecător şi încălzire cu abur la 150°C. timp de 4 h. Testele au dovedit că utilizarea amestecului de hidroxid de potasiu cu polietilenglicol este mai eficace decît amestecul de dimetilsulfoxid cu eterul metilic al trietilenglicolului.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.-oct. 1989, p. 28.

L.B.

Recuperarea uraniului şi lantanidelor din soluţiile de depozite de fosfaţi

Dintre impurităţile principale din rocile fosfatice, cele mai valoroase sînt uraniul şi lantanidele. La Laval University din Quebec s-a pus la punct un procedeu pentru tratarea soluţiilor înainte de recuperarea fosfatului pentru a extrage lantanidele şi uraniul. Astfel, roca fosfatică este dizolvată fie cu acid azotic, fie cu acid clorhidric, pentru a forma o soluţie de fosfat monocalcic. Deşi acizii azotic şi clorhidric sînt costisitori, ei sînt utilizaţi, deoarece solubilizează nu numai conţinutul de P_2O_5 al rocii, ci şi uraniu, lantanide şi rodiu. Dacă se utilizează acidul sulfuric pentru dizolvare, ca în instalaţiile convenţionale, se recuperează numai uraniul, deoarece lantanidele şi rodiul rămîn în ghips. Soluţia dizolvată este injectată în stratul care conţine fosfaţi, sau este pulverizată pe depozitele de rocă fosfatică. Este necesară o cantitate de material minimă, de manipulare, şi se obţine o recuperare eficientă. Roca trebuie să fie dizolvată cu HCl 10% sau HNO_3 20%, pentru a preveni blocarea stratului cu fosfat dicalcic insolubil. Acidul sulfuric, care este cel mai ieftin, nu poate fi utilizat, deoarece blochează stratul de ghips insolubil. În sistemul bazat pe acid azotic, se extrage întîi uraniul cu un amestec de acid bis (2-etilhexil) fosforic şi tributilfosfat în hexan şi apoi se extrag lantanidele cu tributilfosfat.

În sistemul cu HCl se extrage uraniul cu acelaşi amestec şi apoi se extrag lantanidele, cu acid bis (2-etilhexil) fosforic, în toluen.

Soluţia obţinută este apoi evaporată pînă aproape de uscare şi cristalizează $CaClH_2PO_4 \cdot H_2O$ sau $Ca(NO_3)H_2PO_4 \cdot H_2O$, în funcţie de acidul utilizat. Cristalele sînt apoi separate şi descompuse pentru a da fosfat dicalcic (40% P_2O_5).

Phosphorus and Potassium nr. 163, sep.-oct. 1989, p. 27.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la modelarea comportării unor echilibre de faze la sisteme ternare. III. VLE ale unor sisteme ternare formate din doi neelectroliți nevolatili și o sare. Echilibrele vapori-lichid (VLE = Vapour-Liquid-Equilibrum) la care participă electroliți volatili sau săruri formează bazele proceselor tehnologice de separare. În articol se descriu metode pentru redarea VLE ale unor sisteme binare solvent-sare, ale unor sisteme ternare de tip solvent (1)-solvent (2)-sare și ale sistemelor binare corespunzătoare. Pentru descrierea VLE ale sistemelor ternare a fost introdusă relația EF după Schubert într-o formă modificată, diferența față de relația originală constînd în interpretarea mărimii $\dot{E}_{ij}$ (parametru în locul constantei Debey-Hückel) și în formularea părții de neelectrolit a coeficienților de activitate ale componentei de sare din amestec. Modelul propus, care conține, deci, termenul Debey-Hückel modificat, în combinație cu o relație pentru neelectroliți, permite descrierea, cu suficientă exactitate, a VLE unui sistem ternar care conține o sare. De asemenea el permite precizarea proprietăților unor sisteme ternare din cele ale sistemelor binare. Avantajul relațiilor modelare cercetate constă în faptul că pentru partea referitoare la neelectroliți din coeficienții de activitate au fost folosite relațiile Redlich-Kistter, Wilson și NRTL, care sînt uzuale în termodinamica neelectroliților, ceea ce permite o modelare complexă a proceselor de separare prin mijloace unitare.

FIGURSKI, G. și MARX, M., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 9, sept. 1989, p. 391.

E.B.

Compresibilitățile apei și benzenului pe domeniul de miscibilitate a sistemului apă + 2-propanol + benzen. S-au măsurat vitezele sunetului pe întreg domeniul de miscibilitate a sistemului apă + 2-propanol + benzen. Plecînd de la aceste date, au fost calculate compresibilitățile isoentropice molare aparente ale benzenului și ale apei. S-a constatat că acestea prezintă mari variații în regiunile bogate în apă și în benzen și variații mai mici în regiunile intermediare. Aceste rezultate sugerează faptul că la cele două extremități ale diagramei de fază apar microtranziții similare cu formarea micelelor și a micelelor inverse. Absența tranziției în regiunea intermediară este conformă cu modelul bicontinuu al microemulsiilor. Pentru regiunile bogate în apă, compresibilitățile de transfer ale benzenului la diluție infinită de la apă la amestecuri apă + 2-propanol, au fost simulate cu modelul lui ROUX și colab. Această simulare tinde să confirme că alcoolul și benzenul formează agregate mixte.

HETU, D., LARA, J. și DESNOYERS, J. E., Can. J. Chem., 67, nr. 6, iun. 1989, p. 953.

T.S.

Examinarea unui solvent inert într-o soluție asociată ideală. S-au efectuat măsurători de entalpie, în condițiile adăugării ciclohexanului în amestecuri cloroform + trietilamină + + ciclohexan la 25°C. Rezultatele acestor măsurători au fost analizate în termenii unui model de soluție asociată ideală. Valoarea lui H°, determinată de autori este în bună concordanță cu valoarea raportată în literatură, obținută din rezultatele măsurătorilor pe amestecuri binare cloroform + + trietilamină. Acest acord indică faptul că este corect și util să se trateze amestecurile de cloroform + trietilamină + + ciclohexan, ca amestecuri ideale de cloroform, trietilamină, ciclohexan și complex cloroform + trietilamină. Acest rezultat are implicații importante pentru studiile sistemelor asociate dizolvate în solvenți „inerți" și contribuie la realizarea unei conexiuni între formarea complexului în soluții diluate și în sisteme binare (A+B, fără solvent).

SMITH, J. F., și HEPLER, L. G., 67, nr. 7, iul. 1989, p. 1153.

T.S.

Investigații conductometrice asupra săpunurilor de samariu. Lucrarea prezintă un studiu asupra concentrației micelare critice, gradul de disociere și constanta de disociere ale săpunurilor de samariu (valerat, caproat, caprilat și caprat) într-un amestec de 60% benzen și 40% metanol, prin intermediul măsurătorilor conductometrice. S-a constatat că săpunurile se comportă ca simpli electroliți în soluții diluate. Concentrația micelară critică descrește cu creșterea lungimii lanțului acizilor grași constituenți ai săpunurilor. Rezultatele experimentale pot fi explicate pe baza formulei lui Ostwald și a teoriei electroliților a lui Debye-Hückel.

MEHROTRA, K. N., MITHLESH CHAUHAN, și SHUKLA, R. K., J. Indian Chem. Soc., 66, apr. 1989, nr. 4, p. 226.

T.S.

Reacția N-dansilcisteinei S-mercurice cu acetilcolinesterază și butirilcolinesterază. S-a studiat posibilitatea utilizării N-dansilcisteinei S-mercurice (I) drept reactant specific pentru identificarea grupelor SH libere dintr-o serie de proteine; reacția constă din formarea mercaptidelor cu punți de mercur însoțită de accentuarea sensibilă a fluorescenței grupării dansil. Drept criterii pentru constatarea formării legăturilor de tipul menționat s-au considerat: un timp finit de reacție (minute pînă la ore), dispariția spectrului de fluorescență caracteristic după adăugarea unui agent reducător și imposibilitatea de separare a proteinei testate și a reactantului după cromatografie sau electroforeză. Conform acestor criterii, atît acetilcholinesteraza (AChE) din *Torpedo californică* cît și colinesteraza din ser uman (butirilcolinesteraza) conțin patru grupe SH libere pe moleculă tetrameră de enzimă, în timp ce AChE din *Electrophorus electricus* nu conține asemenea grupe. S-a studiat și reacția I cu AChE și butirilcolinesteraza marcate.

TOMLINSON, G. și KINSCH, E. M., Biochem. Cell Biol., 67, nr. 7, iul. 1989, p. 337.

I.A.

Un studiu mecanicist cu privire la reacția de tip ion în fază gazoasă/moleculă între $CH_2NH_2^+$ și CH_4. Metanul, care este o moleculă inertă și deci nu poate reacționa în medii condensate, în fază gazoasă poate da cîteva reacții. În prezentul articol sînt publicate studii cu privire la reacția de tip ion în fază gazoasă/moleculară la CH_4/N_2O, respectiv $(CH_4^+$ și $N_2O)/(CH_4$ și $N_2O^+)$. Studiile au fost efectuate prin spectroscopie de masă la presiune ridicată, cu descărcare pulsatorie. Au fost analizate profilele de timp ale ionilor formați la presiuni ridicate, iar respectivele specii de ioni au fost identificate folosind compusul marcat CD_4 în loc de CH_4. Calcule de orbitali moleculari au fost de asemenea aplicate. Au fost identificați doi ioni dominanți, rezultați prin metilarea CH_4N^+, (generat la rîndul său din CH_4^+ și N_2O^+) și anume $C_2H_6N^+$ și $C_3H_8N^+$. Ionul $C_2H_6N^+$ se consideră format prin două reacții succesive: $CH_3NH_2^+ + CH_4 \rightarrow (CH_3)_2NH_2^+ \rightarrow CH_3NHCH_2^+ + H_2$. Metilarea cuprinde adiția heterociclică a $CH_3^+ - H^-$ la dubla legătură C=N din CH_4N^+, urmată de eliminarea de H_2. Creșterea ionului prin metilare este un proces puternic exoterm, în timp ce eliminarea de H_2 are o mare barieră de energie la suprafața energiei potențiale. Energia de activare pentru eliminarea de H_2 a fost calculată cantitativ. Precursorul-cheie pentru creșterea mărimii ionilor trebuie considerat deci ionul CH_4N^+ (format din reacțiile: $CH_4^+ + N_2O \rightarrow \rightarrow CH_4N^+ + NO$ și $N_2O^+ + CH_4 \rightarrow CH_4N^+ + NO$).

OKADA, S., ABE, Y., TANIGUCHI, S., YAMABE, S. și MINATO, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 7, iul. 1989, p. 2129.

E.B.

Studiul cinetic al reacției o-cresol—acetonă catalizată cu acid. S-a studiat cinetica reacției între *o*-cresol și acetonă, la 30, 35, 40 și 45±0,05°C în 100% benzen. Concentrațiile de acid clorhidric au fost 0,0176, 0,0314, 0,0512 și 0,0727 M. În reacția investigată, cu și fără promotor acid tioglicolic, s-a ținut seamă de funcționalitatea (n) a *o*-cresolului. S-a constatat că reacția urmează o lege cinetică de ordinul 2 și că viteza de reacție crește cu creșterea concentrației catali-

zatorului. S-au calculat parametri de activare pentru reacţiile globale. S-a urmărit reacţia în diferiţi solvenţi, ca benzenul, clorbenzenul şi metanolul. Constanta globală de viteză a fost rezolvată prin constantele parţiale de viteză. Rezultatele au fost comparate cu cele ale reacţiei *o*-cresol-formaldehidă.

MALHOTRA, H. C. şi BANERJEE, S., J. Indian Chem. Soc., **66**, nr. 2, febr. 1989, p. 85.

T.S.

Catalizatori de heteropoliacizi pe suport de silice pentru reacţii Friedel-Crafts în fază lichidă. Diferite tipuri de catalizatori din heteropoliacizi insolubili au fost propuse recent pentru reacţii Friedel-Crafts în fază lichidă, pentru înlocuirea catalizatorii omogeni uzuali ca $AlCl_3$ şi H_2SO_4, care ridică de multe ori probleme operaţionale de coroziune, îndepărtarea unor produse etc. Prezentul studiu a urmărit aplicabilitatea unor heteropoliacizi drept catalizatori pentru reacţii de alchilare şi acilare Friedel-Crafts în fază lichidă. Au fost testaţi drept catalizatori heteropoliacizii de tip Keggin: acidul fosfowolframic, $H_3PW_{12}O_{40}\cdot 25H_2O$, acidul fosfomolibdenic, $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot 9{,}3H_2O$, şi acidul silicowolframic, $H_2SiW_{12}O_{40}\cdot 23{,}8\ H_2O$, pe suport de silice. Ca agenţi de acilare, respectiv alchilare, s-au ales: 1-octenă, clorură de benzil şi clorură de bezoil. S-a constatat că suportul măreşte activitatea catalitică a heteropoliacidului. Dintre catalizatorii testaţi, acidul fosfowolframic s-a dovedit cel mai activ pentru alchilarea benzenului cu 1-octenă. Un tratament termic în prealabil măreşte conversia 1-octenei, maximul de conversie fiind atins la un tratament termic de 150°C. Acelaşi sistem catalitic acţionează ca un catalizator eterogen insolubil chiar la acilarea *p*-xilenului, deşi a fost observată o dezactivare după folosire repetată. Ţinînd seamă că acidul *p*-toluensulfonic, un acid protonic tare, folosit uzual, este cu mult mai puţin activ decît heteropoliacidul pe suport, se consideră că eficienţa catalitică a heteropoliacidului este cauzată de anionul heteropoliacidului care stabilizează cationii de alchil şi acil formaţi ca intermadiari ai reacţiei.

IZUMI, Y., NATSUME, H., TAKAMINE, H., TAMAOKI, I. şi URABE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 7, iul. 1989, p. 2159.

E.B.

Esterificarea acidului carboxilic cu alcool pe oxid de zirconiu hidratat. În lucrări anterioare, autorii au arătat că oxidul de zirconiu hidratat are activitate catalitică pentru reducerea aldehidelor şi cetonelor la reacţia acestor compuşi cu 2-propanol şi la amidarea acizilor carboxilici cu amine. În prezentul articol se arată că oxidul de zirconiu hidratat catalizează eficient esterificarea acizilor carboxilici cu alcooli şi că poate cataliza şi transesterificarea. Reacţiile au fost efectuate în fază de vapori, fază lichidă şi în autoclave. Impiedicarea sterică a componentelor reacţiei afectează esterificarea, prin micşorarea reactivităţii. Cu creşterea temperaturii se intensifică conversia acidului carboxilic. Oxidul de zirconiu hidratat nu are la suprafaţă o mare tărie acidă, din care cauză reacţii nedorite, cum este deshidratarea alcoolilor, pot fi evitate, chiar dacă temperatura de reacţie este mare. Pentru reacţiile de esterificare în fază de vapori s-au investigat, în afară de aciditatea la suprafaţă, şi durabilitatea oxidului de zirconiu, dependenţa esterificării de cantitatea de catalizator, de temperatura de reacţie, de concentraţia de alcool, de concentraţia în acid carboxilic. S-a constatat că viteza de reacţie este de ordinul unu în raport cu concentraţia catalizatorului şi cu concentraţia alcoolului, dar de ordinul minus unu în raport cu concentraţia acidului. Se discută schema propusă pentru mecanismul reacţiei de esterificare pe oxid de zirconiu hidratat, în fază de vapori.

TAKAHASHI, K., SHIBAGAKI, M. şi MATSUSHITA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 7, iul. 1989, p. 2353.

E.B.

Proprietăţile catalitice ale catalizatorilor micşti cu conţinut de nichel şi cupru pentru aminarea reductivă a monoetanolaminei. Din rezultatele cercetării de laborator reiese că proprietăţile catalizatorilor micşti cu conţinut de Ni şi Cu, preparaţi prin impregnarea unui suport pe bază de silice, folosiţi în fabricarea etilendiaminei prin aminarea monoetanolaminei în prezenţă de hidrogen, sînt superioare celor ale catalizatorilor ce conţin cîte unul din metalele menţionate. La un conţinut de Cu între 10 şi 20% faţă de suma Ni+Cu, catalizatorii sînt mai activi în comparaţie cu cei cu un singur metal şi utilizarea lor duce la obţinerea unui amestec de produse cu compoziţie mai avantajoasă: un conţinut mai ridicat de etilendiamină şi dietilentetramină şi mai scăzut de piperazină. În cazul catalizatorului cu 20% Cu, formarea nedorită a metalului este de 3 ori mai mică în comparaţie cu catalizatorul de Ni fără Cu, ceea ce reprezintă un avantaj atît din punctul de vedere al consumului de materii prime cît şi al regimului termic mai favorabil al reactorului. În acelaşi timp, catalizatorii ce conţin numai Cu au activitate redusă în reacţia considerată. Catalizatorii micşti experimentaţi dau rezultate mai bune în aminarea monoetanolaminei în comparaţie cu catalizatorii comerciali pe bază de Ni/Cr_2O_3.

VOLF, J. PASEK, J. şi KUDLACEK, M., Chem. Prům., 39, nr. 7, iul 1989, p. 337.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza cantitativă a produselor industriale cu ajutorul cromatografiei de gaze pe coloane capilare cu injectare „on-column". S-a pus la punct o metodă de determinare cantitativă a produselor secundare din 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propan (dian) cu ajutorul cromatografiei de gaze pe coloană capilară din cuarţ, cu injectare „on-column". Metoda nu necesită derivatizare cu agenţi de sililare sau acetilare şi permite determinarea concomitentă a derivaţilor mono-, di- şi trihidroxilaţi, inclusiv a fenolului. Sînt indicaţi timpii de retenţie pentru 12 substanţe întîlnite în dian tehnic sau brut. Reproductibilitatea bună a rezultatelor reiese din datele privind o serie de analize efectuate prin metoda elaborată. Se descriu detalii privind aparatura, prepararea probelor, condiţiile de lucru şi calculul factorilor de calibrare pe baza rezultatelor analizei unui amestec standard.

PARYZKOVA, J., Chem. Prům., 39, nr. 8, aug. 1989, p. 426.

T.A.

Rolul substanţelor de referinţă în controlul impurificării. Dezvoltarea crescută a unor metode mai selective, ca de ex. cromatografia în fază lichidă şi în strat subţire, ca şi utilizarea unor metode chimice mai avansate pentru moleculele complexanterior analizate prin metode microbiologice şi biologice — vor determina creşterea necesarului în substanţe de referinţă. Totuşi, stabilirea şi menţinerea substanţelor de referinţă fiind şi laborioasă şi costisitoare este important să se aprecieze în mod realist cazurile în care utilizarea acestora este cea mai esenţială. Există două domenii principale unde substanţele de referinţă sînt utilizate în controlul impurificării şi cînd identificarea şi determinarea cantitativă a impurităţilor organice specifice (toxice, adică nedorite din punct de vedere biologic) sînt necesare. Însă adesea este dificil să se cunoască care impurităţi sînt toxice, în special în cazul produselor vechi. În cel al noilor produse, este important să se caracterizeze substanţa prin metode analitice bune, înainte de începerea studiului toxicologic. Unul din exemplele clasice bine cunoscute este cel al tetraciclinei, în care, în particular, impuritatea epianhidrotetraciclina — inducînd efecte secundare însemnate, trebuie strict controlată. În general, cunoştinţele sînt totuşi limitate în cazul celor mai multe substanţe.

WESTERMARK, M., Pharm., Ind., **51**, nr. 6, iun. 1989, p. 677.

M.M.

Separarea, prin topire zonală, a carbazolului şi antracenului de compuşi aromatici polinucleari, folosind bifenil ca mediu, urmată de determinarea fluorometrică sincronă. Carbazonul şi antracenul pot apare ca impurităţi principale în multe produse aromatice polinucleare. În investigări iniţiale, autorii au stabilit că cei doi compuşi pot fi concentraţi, în mod neuzual, în dibenzofuran, la începutul lingoului purificat

prin topire zonală şi că, deci, pot fi separaţi selectiv de mulţi alţi analogi, adunaţi în partea finală; după topire zonală, ambele impurităţi, în dibenzofuran, pot fi determinate simultan prin spectrometrie de fluorescenţă sincronă, fără interferenţa altor compuşi prezenţi concomitent. În prezentul studiu, tehnica topirii zonale a fost dezvoltată prin folosirea bifenilului ca mediu alternativ. Deoarece bifenilul posedă o proprietate de topire zonală similară dibenzofuranului, carbazolul şi antracenul pot fi separaţi de analogi printr-o manieră similară. În acest scop, 20—100 mg de probă a fost amestecată cu 4 g bifenil şi amestecul a fost supus de 20 de ori unei topiri zonale. Cei doi compuşi, acumulaţi în partea de la începutul lingoului de la topirea zonală, sînt dizolvaţi, împreună cu bifenilul, în xilen. Urmează determinarea simultană prin fluorimetrie sincronă. Intensităţile de fluorescenţă sincronă au fost măsurate la 340, respectiv 384 nm. Ambii analiţi pot fi determinaţi în concentraţii de la 10 $ng.ml^{-1}$, folosind curbe de calibrare. Metoda a fost aplicată la fluorantren şi crisen comerciali.

TACHIBANA, M. şi FURISAWA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 7, iul. 1989, p. 2 179.

E.B.

CHIMIE ANORGANICĂ

Caracterizarea spectroscopică şi electrochimică a disulfo-18-molibdatului (VI)(4—), $S_2Mo_{18}O_{62}^{4-}$. Recent, analiza structurală a cristalelor a demonstrat existenţa unui sulfomolibdat, $S_2Mo_{18}O_{62}^{4-}$ de tip Dawson, cu anioni SO_4^{2-} ca tetraedre centrale. Anionul $S_2Mo_{18}O_{62}^{4-}$ este de culoare galbenă. Sărurile R_4N^+ ale anionului sînt solubile în solvenţi organici (acetonitril, acetonă, dimetilsulfoxid) formînd soluţii de culoare galbenă. Pentru stabilirea condiţiilor de formare a anionului au fost efectuate măsurători de absorbanţă pentru sistemul $Mo(VI)/H_2SO_4/CH_3CN$. S-a urmărit efectul concentraţiilor de Mo(VI) şi de solvent organic, naturii solventului organic folosit, temperaturii soluţiei şi timpului de reacţie. În cazul sistemului 50 nM Mo(VI)/50% (v/v) acetonitril, cu 0,2—1 M H_2SO_4, se formează anionul galben $S_2Mo_{18}O_{62}^{4-}$, pe cînd cu 0,04—0,3 M H_2SO_4 rezultă anionul $Mo_6O_{19}^{2-}$, de culoare galben deschis. Cînd H_2SO_4 este folosit pentru acidificare, culoarea galbenă devine mai intensă la încălzire, iar în final soluţia devine albastră datorită unor reduceri chimice. Reducerea poate fi efectuată şi electrochimic, cu un electrod din carbon sticlos. Ea se desfăşoară în şase etape succesive şi rezultă heteropolianioni de culoare albastră. Fiecare din primele patru unde corespunde la un transfer reversibil de doi electroni. Speciile de culoare albastră au valenţe amestecate, aşa cum a rezultat din spectrele în vizibil şi IR. Pe măsură ce reducerea progresează, ambele benzi datorite legăturii S—O descresc în intensitate, cu o deplasare simultană la numere de undă mai mici. Simultan, intensităţile benzilor datorate punţilor Mo—O—Mo descresc, în timp ce banda datorată legăturii $Mo{=}O_{terminal}$ rămîne neschimbată.

HIMENO, S., HORI, T. şi SAITO, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 7, iul. 1989, p. 2184.

E.B.

Stările iniţiale ale oxidării plumbului în soluţii apoase de *p*H 9—14. Utilizînd tehnici de voltametrie ciclică şi operînd în soluţii alcaline de *p*H şi de conţinut ionic divers, s-a studiat natura etapelor iniţiale ale oxidării plumbului. În soluţii tamponate cu ioni carbonat sau borat (*p*H > 9) şi, de asemenea, în soluţii mai alcaline, oxidarea plumbului începe la un potenţial în jur de 140 mV, în funcţie de RHE. Se consideră că produsul iniţial este $Pb(OH)_2$ datorită faptului că potenţialul este foarte apropiat de cel prevăzut pe baze teoretice şi nu variază cu *p*H-ul. În soluţii de *p*H = 14, $Pb(OH)_2$ este solubil formînd numai o mică cantitate de film superficial stabil. La un *p*H mai scăzut nu se prevede ca $Pb(OH)_2$ să fie solubil, iar în soluţii tamponate cu borat se pare că se formează un strat stabil, care poate fi redus. În soluţii tamponate cu carbonat este foarte dificil de a înlătura stratul superficial pe cale electrochimică.

BIRSS, V. L. şi WAUDO, W., Can. J. Chem., **67**, nr. 6, iun. 1989, p. 1098.

T.S.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza şi reacţiile 2,2'-bichinolilului. Reacţia de cuplare de ligand a aril-sulfoxizilor cu reactanţi Grignard este interesantă pentru aplicabilitatea ei la sinteza a diferiţilor compuşi substituiţi cu benzil, alil sau aril. Recent a fost realizată o reacţie homolitică de cuplare prin tratarea metil-2-piridil-sulfoxidului (*1*) cu un reactant Grignard de alchil primar, în eter sau tetrahidrofuran; a rezultat 2,2'-bipiridil (*2*), cu randamente moderate. Ca o extindere a acestui studiu, autorii au examinat prepararea 2,2'-bichinolilului (*4*) din 2-chinolilsulfoxid (3) şi bromură de metilmagneziu. Cînd *3* a fost tratat cu CH_3MgBr în THF, la temperatura camerei, a rezultat imediat *4*, cu randament de 90—98%. Cînd reacţia se produce la —78°C, ea conduce la 4, cu randament mai mare de 90%, în mai puţin de 20 s. Această viteză de reacţie, deosebit de mare, este în contrast cu cea pentru obţinerea lui *2*, care necesită circa 10 ore pentru ca *1* să reacţioneze complet cu CH_3MgBr la —78°C. Aceasta înseamnă că reacţia de formare a lui *4* se desfăşoară de circa 10^8 mai repede decît reacţia de formare a lui *2*. Sînt discutate reacţiile lui *3* cu diverşi reactanţi Grignard şi rezultatele obţinute.

WAKABAYASHI, S., KUBO, Y., TAKEDA, T., UENISHI, J. şi OAE, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 7, iul. 1989, p. 2338.

E.B.

Polimerizarea toluenului şi analogilor săi catalizată de sistemul clorură de cupru (I) — clorură de aluminiu — oxigen. Recent, autorii au stabilit că este posibilă polimerizarea benzenului cînd se foloseşte sistemul CuCl, $AlCl_3$ şi O_2 drept oxidant. Polimerizarea se poate produce în condiţii considerabil omogene, cînd CuCl devine solubil în benzen prin formarea cu $AlCl_3$ a sării duble $AlCuCl_4$; nu are loc dezvoltare de HCl. Polimerizarea se produce cu randamente de peste 100% în raport cu CuCl. Deoarece poli(1,4-fenilena) (PPP) rezultată este complet insolubilă în solvenţi organici şi nu se topeşte în urma unui tratament termic — deci nu prezintă interes practic — autorii s-au gîndit să solubilizeze PPP prin introducerea unei grupe alchil în moleculă. Ei au reuşit polimerizarea compuşilor aromatici (toluen, xilen, etilbenzen, mesitilen şi bifenil) cu acelaşi sistem catalitic ca în cazul polimerizării benzenului. S-a folosit, de asemenea un exces de $AlCl_3$ faţă de CuCl. Astfel, cu sistemul catalitic $CuCl—AlC_3—O_2$, avînd raportul molar 15:3:1, sub 1 atm oxigen, la 50°C, timp de 24 ore, toluenul s-a polimerizat cu un randament de 204% în raport cu CuCl. Polimerul a rezultat sub formă de produs solid şi produs lichid, ambii solubili în diverşi solvenţi organici. Produsul solid are o structură complicată, reticulată şi „gen chinonoid", pe cînd produsul lichid are o structură asemănătoare cu cea a PPP metilate. *o*-Xilenul, prin polimerizare, formează predominant produs lichid şi numai o cantitate redusă de produs solid. Celelalte hidrocarburi dau produse de polimerizare numai lichide. Prin polimerizarea bifenilului rezultă PPP cu masă moleculară joasă. Majoritatea din polimerul bifenilului obţinut în prezenţa sistemului catalitic menţionat pare să fie un trimer al bifenilului (un hexamer în raport cu unitatea de fenilen).

TOSHIMA, N., KANAKA, K., ISHIYAMA, N. şi HIRAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 7, iul. 1989, p. 2201.

E.B.

Complex Ag(I)-gelatină: un nou reactiv pentru cuplarea oxidativă a fenolului. Reacţiile de cuplare oxidativă a fenolului sînt în general efectuate cu reactivi anorganici clasici, cum ar fi: $FeCl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$, MnO_2, VCl_4, $VOCl_3$, Ag_2O, triacetilacetonat manganic etc., mulţi din aceştia conducînd la amestecuri complicate de produse. Lucrarea prezintă un reactiv nou, uşor de preparat şi mai eficient, complexul Ag(I)-gelatină. Se poate utiliza fie ca un complex solubil

în apă, fie ca reactiv impregnat pe un suport inert de silicagel. În al doilea caz devine posibilă separarea amestecului de reacţie din solvenţi nemiscibili cu reactivul impregnat. Acest fapt acoperă posibilitatea de utilizare a reactivului atît în apă cît şi în solvenţi organici.

PAL, T., PAL, A., J. Indian Chem. Soc., **66**, nr. 4, apr. 1989, p. 236.

T.S.

Reduceri chemoselective cu hidroborat de sodiu. În condiţii de reacţie adecvate, hidroboratul de sodiu este un agent reducător foarte chemoselectiv. Pentru grupările carbonil, ordinea de reactivitate este următoarea: enone conjugate < cetone < aldehide conjugate < aldehide. În general, un anumit tip de grupare carbonil, poate fi redus selectiv în prezenţa unei alte grupări decît carbonil, mai puţin reactive. Reacţiile sînt conduse cu hidroborati de sodiu în exces, la −78°C, în amestecuri de metanol sau etanol în dicloretan.

WARD, D. E., şi RHEE, C. K., Can. J. Chem., **67**, nr. 7, iul. 1989, p. 1206.

T.S.

Aminarea reductivă a 2-etilhexanolului cu amoniac. Din studiul la scară de laborator al sintezei 2-etilhexilaminei (EA) prin reacţia 2-etilhexanolului (EH) cu amoniac, în prezenţă de hidrogen, catalizată de Ni/Cr_2O_3 sub formă de tablete, au reieşit următorii parametri optimi: temperatura de reacţie −170−210°C, raport molar NH_3:EH−2-3:1. Separarea EA de EH nereacţionat se poate realiza prin rectificare pe o coloană eficientă. Ca produse secundare în reacţia studiată se formează bis(2-etilhexil)amină (BIS), 2-etilhexiliden-2-etilhexilamină şi trei substanţe neidentificate. Se arată compoziţia amestecului de reacţie în funcţie de temperatură şi timp. Formarea BIS poate fi inhibată prin folosirea unui exces mai mare de amoniac sau prin mărirea conversiei; ambele variante sînt legate însă de mărirea consumului de energie şi complicarea instalaţiei. Prin scăderea presiunii parţiale de hidrogen se poate de asemenea reduce formarea de BIS, dar în aceste condiţii creşte conţinutul uneia dintre substanţele neidentificate în amestecul de reacţie. Se descrie chimismul reacţiei care decurge în mai multe trepte şi se redau unele consideraţii referitoare la etapa determinantă de viteză.

VOLF, J., PASEK, J. şi NOVOTNY, P., Chem. Prům., **39**, nr. 8, aug. 1989, p. 404.

T.A.

Influenţa unor agenţi activi de suprafaţă asupra preparării acidului *p*-clorbenzoic prin reacţia Sandmeyer. S-a studiat, la scară de laborator, influenţa unor agenţi activi de suprafaţă anionici asupra sintezei acidului *p*-clorbenzoic din acid *p*-aminobenzoic prin reacţia Sandmeyer. S-a constatat că toate cele cinci substanţe tensioactive studiate, în proporţie între 27 şi 61 g/mol acid *p*-aminobenzoic, în funcţie de substanţă, au o influenţă pozitivă atît asupra randamentului cît şi asupra purităţii produsului finit. Se reconsideră că substanţele studiate joacă rolul unor catalizatori de transfer interfazic care favorizează contactul dintre reactanţi — sărurile de diazoniu solubile în apă şi clorura cuproasă moderat solubilă.

KULIC, J. şi ADAMEK, M., Chem. Prům., **39**, nr. 7, iul. 1989, p. 354.

T.A

Prepararea şi caracterizarea unor erbicide triazinice nitrozate. s-Triazinele substituite, unele dintre care reprezintă erbicide agricole cunoscute şi folosite de mult timp, sînt amine secundare şi ca atare, sub acţiunea agenţilor de nitrozare în mediu acid pot da naştere la N-nitrozo- şi N,N'-dinitrozoderivaţi, substanţe potenţial cancerigene. Pentru punerea la punct a unor metode analitice care ar permite aprecierea eventualelor pericole legate de aplicarea ierbicidelor triazinice, s-a efectuat nitrozarea prometrinului în mediu de acid acetic şi acid formic 3:1 şi a simazinului în mediu de acid formic, la temperatura de 0,2°C prin adăugarea treptată a $NaNO_2$ cu un adaos de circa 10% KSCN şi definitivarea reacţiei timp de 5−6 ore. Cu ajutorul cromatografiei pe strat subţire s-au identificat şi s-au izolat cîte doi nitrozoderivaţi pentru fiecare erbicid, substante solide în cazul simazinului şi lichide vîscoase de culoare galbenă, puţin stabile, în cazul prometrinului; cele din urmă s-au izolat din amestecul de reacţie şi prin cromatografie pe coloană. Cei doi nitrozoderivaţi ai prometrinului s-au caracterizat şi prin spectre în UV şi IR. Intensitatea mare a benzilor de absorbţie în UV indică posibilitatea unor determinări cantitative.

GROSSE, I., KUHNE, V. şi HELLWIG, A., Z. Chem., **29**, nr. 8, aug. 1989, p. 286.

I.A.

Nitrozarea N-cianoetilureelor N'-aril-substituite; închiderea şi transformarea ciclului derivaţilor de uracil. Activitatea biocidă potenţială şi dezvoltarea şi comercializarea recentă a unui nou fungicid „Cymoxanil" pe bază de N-(ciano-metoximino-acetil)-N'-etiluree, sintetizat prin nitrozarea N-cianoacetil-N'-etilureei, urmată de metilare, au determinat efectuarea unor studii privind nitrozarea N-cianoacetilureelor. S-a găsit că obţinerea 6-amino-5-nitrozo-1H-pirimidin-2,4-dionelor (I), precursori ai 4,5-diaminouracililor, este posibilă nu numai pe calea cunoscută de ciclizare sub acţiunea NaOH a N-cianoacetil-N'-arilureelor (II) la 6-amino-1H-pirimidin-2,4-dione, urmată de nitrozarea acestora, ci şi printr-o reacţie simultană de cicloadiţienitrozare a II. Pirimidindionele I s-au dovedit instabile în mediu alcalin transformîndu-se, sub acţiunea soluţiilor de NaOH de 25% la temperatura camerei, în imidazolidin-2,4,5-trione. Mecanismul acestei noi transformări de ciclu uracil-parabanat nu este clarificat pînă în prezent.

MUELLER, T., AUGUSTIN, M. şi WERCHAN, H. G., Z. Chem. **29**, nr. 8, aug. 1989, p. 281.

I.A.

Formarea diacilglicerinei radioactive din fosfatidiletanolamină marcată cu radioizotopi, cu ajutorul unor extracte de Escherichia coli. Fosfatidiletanolamina (I) marcată cu izotopi radioactivi poate fi transformată în diacilglicerina (II) radioactivă în prezenţă de II nemarcată. La folosirea drept substrat a [^{14}C-glicerină; ^{3}H-acil]-I, conversia la II dublu marcată a avut loc fără modificarea raportului de izotopi, ceea ce indică participarea directă a întregii grupări de II din I. În cazul [^{3}H-acil; ^{32}P]-I are loc formarea [^{3}H]-II fără obţinerea de substanţe marcate solubile în apă şi ca atare nu s-a putut detecta o activitate de fosfolipază. C. În condiţii similare are loc şi conversia [^{14}C-acil]-sau [^{3}H-acil]-II la I marcat, chiar în prezenţă de hidroxilamină. [^{14}C-glicerină; ^{3}H-acil]-II a fost transformat într-un produs dublu marcat, fără modificarea raportului de izotopi, ceea ce a indicat din nou incorporarea directă a întregii molecule de II în I. Ambele tipuri de transformări sînt dependente de timp, de concentraţiile de enzimă şi de substrat, nu necesită adăugarea unor cofactori şi *p*H-ul optim este în jur de 6. Din rezultatele obţinute s-a dedus că *Escherichia coli* conţine o enzimă care catalizează schimbul dintre gruparea diacilglicerinică din I şi II liber, care nu afectează în nici un fel gruparea fosfoetanolaminică.

AUBRY, H. şi PROULX, P., Biochem. Cell Biol., **67**, nr. 6, iun. 1989, p. 288.

I.A.

INGINERIE CHIMICĂ

Aparate din materiale speciale. Dezvoltarea continuă a unor procese tenologice de fabricaţie necesită de multe ori instalaţii din materiale foarte scumpe. Din această cauză, condiţiile de funcţionare a instalaţiilor trebuie definite cu mare exactitate pentru ca să se aleagă materialele adecvate pentru construirea aparatelor, în vederea evitării unor erori posibile şi, prin aceasta, să se minimalizeze costurile pentru înlăturarea stricăciunilor. În articol, autorul descrie experienţele dobîndite la folosirea zirconiului la construcţia unor aparate chimice, pe exemplul planificării şi construirii unui vaporizator cu recirculare. Sînt discutate în special detalii de construcţie condiţionate de acest material, verificarea tablelor de oţel placate cu zirconiu şi sudarea tuburilor în vaporizator. În continuare sînt discutate două cazuri concrete de stricăciuni cauzate de nerespectarea unor prevederi. Primul caz se referă la un cazan de vaporizare construit din material austenitic placat cu nichel. Aceste table placate cu nichel au fost confecţionate prin explozie, adică cele două materiale — oţelul şi

nichelul — au fost lipite datorită undei de detonație cauzată de explozivul aprins. Cauza stricăciunii — o coroziune la fisurile provocate prin tensiuni în materialul de placare, adică nichel — a fost o eroare la proiectarea construcției. Al doilea exemplu este legat de asemenea la o eroare în fază de proiectare. El se referă la o conductă confecționată din materialul Monel 400, care — după un timp scurt — a devenit neetanș din cauza unor fisurări. Se discută influența unor detalii de construcție asupra mecanismului formării stricăciunilor.

DONAT, H., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 8, sept. 1989, p. 585.

E.B.

Alegerea materialelor pentru schimbătoare de căldură răcite cu aer. Proprietăților fizice de răcire mai proaste ale aerului, în comparație cu cele ale apei, le stau în față multe proprietăți pozitive: disponibilitatea în cantități nelimitate; lipsa de costuri pentru obținere și dezafectare; puritatea mai mare, egală pe parcursul unui an; mai puține probleme legate de coroziune și de purificare; lipsa unei permanente supravegheri a calității, pregătiri și tratări ulterioare cu chimicale; o redusă poluare a mediului ambiant. Proprietățile rele de răcire trebuie compensate prin construcții speciale care măresc suprafața de contact cu aerul. De aceea tuburile din schimbătoare sînt prevăzute cu nervuri atașate în mod diferit pe tuburi, urmărindu-se totdeauna o combinație optimă de materiale pentru tuburi și nervuri. Alegerea materialului pentru tuburi este determinată, în primul rînd, de proprietățile produsului care trebuie răcit și condensat. La alegerea materialului pentru nervuri trebuie să se țină seamă de mai mulți factori; comportarea la coroziune față de aerul înconjurător, capacitatea de prelucrare, compatibilitatea cu materialul tuburilor, atașarea piciorului nervurii de tuburi, costul materialului din care este confecționat nervura. Se discută limitele optime pentru mărirea suprafeței și temperaturile maxime condiționate de materiale. Sînt menționate particularitățile și cunoștințele obținute în timpul funcționării schimbătorului de căldură cu diferite combinații de materiale, precum și stricăciunile care se pot produce la o alegere necorespunzătoare a combinațiilor folosite. Unele din stricăciuni pot avea cauze cunoscute (tensiuni sau temperaturi necorespunzătoare în timpul transportului și depozitării, coroziuni de diferite tipuri etc.); în alte cazuri, ele nu sînt încă lămurite complet.

PAIKERT, P., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 8, aug. 1989, p. 590.

E.B.

Corpuri de umplutură moderne din materiale plastice pentru separări eficiente. O serie de umpluturi moderne din materiale plastice, folosite pentru coloane de absorbție, stripare și distilare la temperaturi scăzute, au fost testate din punct de vedere al proprietăților hidraulice și de transfer de masă, cu aplicarea modelării matematice. Testarea s-a efectuat la presiunea și temperatura mediului ambiant, cu coloane de diferite diametre și diferite înălțimi ale straturilor de umplutură. Pentru studiile hidraulice s-a folosit sistemul aer/apă, iar pentru cele de transfer de masă și sistemele amoniac-aer/apă și dioxid de carbon-aer/apă. Testările efectuate au confirmat eficiența umpluturilor investigate. S-a demonstrat de asemenea efectul condiționării suprafeței umpluturii asupra performanțelor acesteia. S-a găsit că tipurile de umplutură studiate asigură o rezistență scăzută a coloanelor și au tn avantaj suplimentar, și anume capacitatea de menținere u unei distribuții de lichid care permite transpunerea directă aa scară în cadrul proiectării unor echipamente mai mari.

BILLET, R. și BRAVO, J. L., Fat Sci. Technol., **91**,, nr. 8, aug. 1989, p. 328.

I.A.

Este modelarea hidrodinamică capabilă pentru proiectarea unor separatoare prin gravitație fără montaje interioare? Separatoarele prin gravitație, simple, sînt mult răspîndite în practică. Din această cauză, existența unor modele teoretice pentru o justă proiectare a aparaturii prezintă deosebit interes. Există două grupe principale de modele. Modelele deterministice au o bază pur hidrodinamică și consideră procesul de scurgere a unui strat subțire între picături și limita de faze între picături învecinate drept cauza coalescenței, în condițiile unei îngrămădiri dense. Modelele de probabilități consideră, în schimb, procesul de separare drept un proces stohastic și simulează aceasta pe baza unor anumite probabilități pentru coalescența picătură/picătură și coalescența picătură/interfață. În articol se discută premisele cunoscute pentru proiectarea unor separatoare prin gravitație fără montaje interioare. Sînt cercetate modelele de calcul pentru descrierea coalescenței între picături ca atare, precum și a coalescenței la norii de picături în dispersii dense. Se dezvoltă o reprezentare a proceselor fizice care se produc la coalescență. Din compararea cantitativă a unor modele alese sînt trase concluzii cu privire la posibilitățile și limitele de folosire a modelelor de separatoare. Se conclude că o modelare de separatoare bazată exclusiv pe hidrodinamică nu este suficientă, ci trebuie să se țină seamă și de alte influențe ale coalescenței. Aceasta cade, însă, în domeniul științelor coloidale și nu se prevede pentru viitorul apropiat o rezolvare pe cale teoretică.

BLASS, E., LÖBMANN, A., MEON, W. și ROMMEL, W., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 8, aug. 1989, p. 597.

E.B.

Interpretarea, cu ajutorul teoriei fuzzy-set a unei instalații industriale de polimerizare. Procese care, în comportarea lor, sînt neliniare sau puternic legate între ele, pot fi interpretate și dirijate cu ajutorul clusterării fuzzy-set. Acest concept a fost aplicat la un proces industrial de polimerizare. S-a urmărit diagnosticarea parametrilor pentru desfășurarea corectă a procesului de producție. S-au folosit două tipuri de catalizatori, A și B. Procesul de polimerizare a fost redat prin două clusterări, una tare și una moale. S-a constatat că clusterul format din date tehnice corespunde, în cazul catalizatorului A, tipurilor de produse, pe cînd, în cazul catalizatorului B, el corespunde diferitelor compoziții ale catalizatorilor. O repartizare pe clase similară a fost observată și la clusterul obținut din date de laborator, dar cu devieri standard destul de mari, ceea ce a cauzat erori la clasificare. Pe baza teoriei fuzzy-set a fost stabilită o dependență globală a unui obiect față de cluster. Această mărime ar putea fi aplicată și la dirijarea procesului atunci cînd șarjele de catalizator sînt omogene și produsul este neperturbat.

ADLER, B., DUNKEL, J., FÖRSTER, M. și KIRSCH, D., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 9, sept. 1989, p. 377.

E.B.

Noi dezvoltări în domeniul procedeelor cu membrană industriale. Dacă se analizează dezvoltările înregistrate în domeniul procedeelor cu membrană din ultimii ani, se poate remarca o creștere mare a volumului de experiențe dobîndite în industrie la aplicarea osmozei inverse, ultrafiltrării, perevaporării, dializei și permeabilității gazelor. Mai puține aplicații industriale sînt cunoscute în domeniul membranelor lichide. Dezvoltarea tehnologiilor proceselor de separare prin membrane este strîns legată de progresele înregistrate în domeniul biologiei moleculare și chimiei polimerilor. În prezent, piața membranelor este evaluată la circa 2 miliarde DM/an. Rata de creștere anuală întrece 10%, din care circa 25% revin pentru tratarea apelor și apelor reziduale, circa 15% pentru prepararea alimentelor, 10% pentru industria chimică și circa 5% pentru biotehnologie. În articol se discută tendințele înregistrate la dezvoltarea membranelor de diverse tipuri și progresele observate la aplicarea proceselor cu membrană, în special a proceselor de permeabilitate pentru gaze. Sînt reprezentate progresele cauzate de factorii mai buni de separare, fluxurile superioare de materiale și o mai bună durată de viață a membranelor, observate la folosirea membranelor poroase și neporoase. Articolul se bazează pe o vastă bibliografie publicată în anii '80.

KÖLSCH, P. și SCHIRMER, W., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 9, sept. 1989, p. 369.

E.B.

Ultrafiltrarea în biotehnologie. Ultrafiltrarea se aplică în biotehnologie ca un procedeu de separare și concentrare în cazurile în care produsul se găsește fie în concentrat, fie în permeat. Față de alte procedee concurente, ultrafiltrarea prezintă o serie de avantaje: consum redus de energie, o temperatură de lucru care poate fi stabilită independent, nici un

transfer de faze, condiţii sterile, consum redus de substanţă chimică activă, posibilitatea de lucru în şarje şi continuu, concentrarea şi purificarea într-o singură etapă, aplicarea în reactoare continue, mărire necritică. Membranele pentru ultrafiltrare pot fi aplicate şi ca suport pentru imobilizarea enzimelor, imobilizarea unor celule sau pentru cultivarea unor celule animale şi vegetale. În articol se discută principalele domenii de aplicare a ultrafiltrării: purificarea şi concentrarea unor enzime, limpezirea unor zemuri de fermentaţie, înlăturarea de pirogene, obţinerea de interferoni. În final se menţionează reactoarele cu membrană, care prezintă o serie de avantaje, faţă de uzualele reactoare cu agitare şi producţie în şarje: procedeu continuu, concentraţii mari ale biocatalizatorului, debite mari, supraveghere simplă a micromediului, fluxul de produs de la bioreactorul cu membrană este lipsit de particule sau macromolecule.

KNEZ, Ž., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 9, sept. 1989, p. 386.

E.B.

Izolarea produselor prin extracţie, în biotehnică. Selectivitatea ridicată şi posibilitatea pe aplicare pentru izolarea unor substanţe relativ sensibile şi aflate în concentraţii scăzute determină o folosire tot mai frecventă a diferitelor metode de extracţie în biotehnică, mai ales la izolarea acizilor carboxilici, aminoacizilor, antibioticelor etc. Aceste metode se folosesc şi pentru separarea produselor naturale cu masă moleculară ridicată, cum ar fi proteine, în special enzime. Se caracterizează extracţia solid/lichid şi lichid/lichid sub aspecte economice, ecologice şi tehnologice, care determină alegerea solventului. Se descrie mai detaliat extracţia cu gaze sub presiune, în primul rînd cu CO_2 în condiţii supracritice, la temperatura în jurul temperaturii critice (pentru CO_2 $-31°C$) şi presiuni de 70—325 bari. Se dă schema tehnologică de principiu aplicată în prezent în industrie pentru izolarea unor produse ca trigliceridele, cofeina, piperina, nicotina sau eugenolul, din materii prime naturale. Metoda este deocamdată prea costisitoare pentru izolarea etanolului din mediile de fermentare, dar perspectivele de lărgire a domeniului de aplicare a extracţiei cu gaze sub presiune se apreciază ca fiind foarte bune. În încheiere se dă o succintă caracterizare a celor mai noi tehnici de extracţie. Extracţia reactivă, însoţită de o reacţie chimică, se aplică doar pentru unele produse farmaceutice şi este accesibilă la scară pilot, iar extracţia cu folosirea membranelor lichide este obiectul unor cercetări la scară de laborator.

DEGENER, W. şi JOPPIEN, R., Chem. Ind., **112**, nr. 5, mai 1989, p. 56.

I.A.

Purificarea gazelor reziduale în reactoare cu membrană. În vederea perfecţionării purificării gazelor reziduale industriale s-a experimentat utilizarea reactoarelor cu membrană. Reactorul din instalaţia pilot a fost prevăzut cu circa 1000 de furtunuri din cauciuc dimetilsiliconic, cu suprafaţa de schimb de circa 12 m^2, folosite ca membrană de difuziune şi introduse într-un mediu de cultură lichid pentru microorganismele care asigură biodegradarea. În cercetarea efectuată, debitele de gaze au variat între 5 şi 100 m^3_n/h, ceea ce corespunde la un timp de şedere în reactor de 0,5 pînă la 10 s. Concentraţiile de impurităţi au variat între 10 şi 5000 mg/m^3_n. Concentraţia de oxigen şi *p*H-ul mediului de cultură s-au menţinut constante prin control şi ajustare continuă. Membrana trebuie să fie permeabilă pentru impurităţile ce se îndepărtează, iar acestea să fie biodegradabile. Se descriu etapele presupuse ale transportului particulelor de impurităţi din fluxul de gaze reziduale prin membrană în mediul de cultură unde are loc degradarea lor cu microorganisme. Testarea reactorului cu membrană s-a făcut comparativ cu un biofiltru folosind o serie de substanţe organice volatile ca impurităţi. Reactorul cu membrană a fost eficient în cazul unor solvenţi insolubili în apă şi volatili, ca de ex. 1,2-dicloretan şi diclormetan. În cazul metanolului, biofiltrul a dat rezultate mai bune. În concluzie, reactoarele cu membrană reprezintă o completare a mijloacelor de purificare a gazelor reziduale fără a putea înlocui biofiltrele şi biospălătoarele.

FISCHER, K., Chem. Ind., **112**, nr. 8, aug. 1989, p. 14.

I.A.

Proiectarea unei coloane de absorbţie pe bază de date de laborator cu verificarea ei pentru cazul absorbţiei CO_2 cu trietanolamină. Pentru proiectarea unei coloane de absorbţie s-a aplicat metoda de simulare caracterizată prin aceea că înălţimea coloanei se calculează prin integrarea numerică a vitezelor de absorbţie locale de-a lungul coloanei. Vitezele locale de absorbţie s-au măsurat în aparatura de laborator cu respectarea condiţiilor hidrodinamice şi pentru diferite concentraţii ale fazelor lichide şi gazoase în contact, identice cu cele întîlnite la diferite înălţimi într-o coloană industrială. Concordanţa valorilor coeficienţilor de transfer de masă pentru absorbţia fizică, determinate pe instalaţia model şi pe aceea industrială reală a constituit un criteriu al identităţii a condiţiilor hidrodinamice. Ca aparat pentru modelare s-a folosit un reactor cu agitare cu absorbţie de gaz prin suprafaţa de lichid; aceasta a permis efectuarea experimentării la temperaturi pînă la 150°C şi presiunea de 0,6 MPa, deci au putut fi simulate condiţiile de absorbţie a CO_2 la presiune ridicată. Metoda a fost verificată prin aplicarea ei pentru simularea proiectului unei coloane de absorbţie a CO_2 sub presiune, în trietanolamină cu adaos de dietanolamină, existente într-o uzină chimică din R.S.C.

LINEK, V., SINKULE, J., RICHTER, M., GRYM, I. şi POSPISIL, J., Chem. Prům., **39**, nr. 8, aug. 1989, p. 414.

T.A.

Formarea şi îndepărtarea depunerilor cu carbon în cazanele pentru recuperarea căldurii de la cuptoarele de piroliză. S-a elaborat o metodă de măsurare continuă a grosimii stratului de depuneri de pe pereţii cazanelor pentru recuperarea căldurii din cuptoarele de piroliză, bazată pe determinarea coeficientului de transfer. La piroliza motorinei de la distilarea atmosferică se observă formarea rapidă a depunerilor în primele ore de funcţionare, după care viteza de formare a depunerilor scade treptat. Pe lîngă curăţirea mecanică a cazanelor s-a testat metoda de îndepărate a depunerilor prin modificarea compoziţiei materiei prime sau cu ajutorul aerului şi a aburului. Ambele metode dau rezultate echivalente cu cele obţinute la curăţirea mecanică, dar pot fi aplicate fără oprirea instalaţiei şi în mod repetat. Avantajele principale ale celor două metode noi propuse constau în prelungirea ciclului de lucru al cuptorului şi în reducerea costurilor operaţiei de curăţire.

OHANKA, V. şi TICHY, V., Chem. Prům., **39**, nr. 6, iun. 1989, p. 308.

T.A.

Formarea depunerilor cu carbon pe pereţii tuburilor la piroliza hidrocarburilor şi îndepărtarea lor. Se discută aspecte termodinamice şi cinetice ale formării depunerilor cu carbon în timpul pirolizei hidrocarburilor. Se trec în revistă legăturile intrinsece existente în sistem între căldura de reacţie, aportul de căldură din exterior şi reactivitatea materiei prime. Din studiul acestor date reiese că temperatura suprafeţei tuburilor, are o importanţă hotărîtoare pentru formarea depunerilor, iar în ceea ce priveşte compoziţia materiei prime pare important conţinutul iniţial în combinaţii aromatice termodinamice stabile ca şi tendinţe de formare a acestora. În procesul de îndepărtare a depunerilor discutate au loc două reacţii principale: reacţia endotermă a carbonului cu vapori de apă şi reacţia exotermă cu oxigen. Dacă are loc preponderent reacţia exotermă procesul de decocsificare are loc în regim de difuziune în regiunea fierbinte formată în tub. Deoarece procesele de formare a depunerilor ca şi cele de decarbonizare nu sînt cunoscute în suficientă măsură, iar rezultatele de laborator pentru aceste procese nu sînt destul de concludente, se recomandă să se studieze toate cazurile de formare rapidă a cocsului în reactoare sau cazane, cu publicarea rezultatelor obţinute. La orice avarie întîmplătoare legată de înlocuirea tuburilor de piroliză ar fi utilă examinarea acestora cu măsurarea grosimii stratului depus şi determinarea reactivităţii şi a altor proprietăţi ale cocsului format.

HORAK, J. şi VALASKOVA, Z., Chem. Prům., **39**, nr. 6, iun. 1989, p. 304.

T.A.

Haos chimic într-un sistem tiofenol-bromat-H_2SO_4. Au fost observate oscilaţii haotice ale potenţialului redox într-un sistem tiofenol-bromat-acid sulfuric, în reactor discontinuu.

Acestea apar pe un domeniu de concentrații și temperaturi. Trecerea de la regimul staționar la cel haotic se face de-a lungul întregului domeniu de concentrații și temperaturi. De asemenea, au fost observate oscilații haotice și într-un reactor continuu cu amestecare, la diferite debite volumetrice. Aceste oscilații sînt datorate unui haos deterministic. Se pare că în sistemul studiat haosul este determinat de numărul mare de intermediari.

SRIVASTAVA, P. K., J. Indian Chem. Soc., **66**, nr. 5, mai 1989, p. 304.

T.S.

COROZIUNE

Mecanismul inhibării coroziunii fierului în mediu de acid clorhidric de către deșeuri ale industriei hîrtiei. Din cercetările efectuate privind inhibarea coroziunii fierului în mediu de acid clorhidric de către „leșia neagră" — deșeu al industriei hîrtiei —, s-au tras următoarele concluzii: „leșia neagră" este un inhibitor de coroziune a fierului la temperatura camerei, în mediu de acid clorhidric 2N; la modificarea concentrației de „leșie neagră" de la 0,001 la 30,0 g/L, coeficientul de protecție crește de la 3,00 la 93,70%. Acțiunea protectoare a „leșiei negre" este legată de adsorbția moleculelor acesteia la suprafața fierului. Dinamica adsorbției concordă cu ecuația Frumkin. „Leșia neagră" nu este un inhibitor de suprafață. Anionii, de ex. I^- introdus în mediu sub formă de KI, manifestă un efect sinergetic la inhibarea coroziunii de către „leșia neagră", ceea ce permite accentuarea considerabilă a activității de producție anticorosivă.

HUE, N. V., Korrosion, **20**, nr. 4, 1989, p. 205.

I.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Posibilități pentru o sinteză dirijată a granulelor de γ-Al_2O_3 cu o structură definită a porilor. Granulele de α-Al_2O_3, folosite drept material de suport pentru componentele active catalitic, pot fi obținute din pseudoböhmit prin metoda sol-gel. Proprietățile complexului material activ/suport nu depind numai de activitatea catalitică a componentelor active, ci și de structura porilor din suport. Pseudoböhmitul folosit, obținut ca produs de precipitare din aluminat de sodiu și azotat de aluminiu, este filtrat, iar turtele de filtrare sînt spălate, uscate și măcinate. Prin sitare se obțin trei fracțiuni cu diametrele (în μm): pînă la 56, 56—80 și 90—125. Urmează peptizarea cu unul din acizii: formic, acetic, propionic, oxalic, azotic. În unele cazuri, pseudoböhmitul este supus în prealabil unui tratament termic. Ca substanță străină, la fracțiunea 90—125 μm se mai poate adăuga diferite fracțiuni de γ-Al_2O_3. Prin variația condițiilor de lucru (tipul acidului, temperatura de calcinare, fracțiunile de particule, adaosul de substanță străină, tratamentul prealabil al böhmitului) s-au obținut granule sferice cu o greutate volumetrică de 0,44—0,64 g.cm^{-3} și un volum total al porilor de 0,63—1,04 cm^3.g^{-1}. Mezoporii, la care raza este sub 50 nm, rămîn în cea mai mare parte nemodificați, cu excepția cazurilor unde temperatura de calcinare a fost ridicată), volumul total al porilor fiind 0,63cm^{3}g^{-1}. Porii la care raza este mai mare de 50 nm au un volum variabil, funcție de condițiile de lucru; variația se găsește în domeniul 0,02—0,42 cm^3.g^{-1}. Există două maxime pentru frecvența porilor: una pentru raza porilor de 3 nm (excepție: granulele supuse unei temperaturi de calcinare de 1100°C, la care raza porilor este 9 nm), iar a doua pentru granule care au raza porilor în domeniul 30—300 nm. Se consideră că temperarea conduce la o stabilizare a aglomeratelor, care nu se mai dizolvă în mare măsură la peptizare. Pînă acum s-au realizat modificări de textură numai în macrodomeniu, cînd raza porilor trece de 50 nm. La temperaturi de calcinare foarte ridicate (1100°C) porii cu raze foarte mici (sub 10 nm), prin degradarea pereților despărțitori, trec în pori cu raze mai mari (10—50 nm).

ZUBOWA, H.-L., BECKER, K., HENNIG, H.-P., KRETZSCHMAR, U. NOACK, M. și STEINIKE, U., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 9, sept. 1989, p. 387.

E.B.

Dezvoltarea unui model de proces pentru sinteza acidului citric în fermentatoare cu jet, imersate. Dintre metodele cunoscute și aplicate pentru dimensionare la o scară superioară a unei instalații pentru procese biologice, metoda semifundamentală ține seamă cel mai bine de specificul proceselor biologice. În articol se prezintă un model de proces pentru sinteza acidului citric din glucoză, cu ajutorul unor drojdii *(Yarrowia lipolytica)*. Acest model se bazează pe un model de reactor structurat și un model cinetic care descrie reacțiile relevante cauzate de sistemul microbian. Modelul de reactor este pentru un fermentator cu jet, imersat. Volumul reactorului destinat procesului este divizat într-un număr definit de volume parțiale, în care sînt rezolvate modelele celor mai semnificative procese parțiale și microprocese. Modelul de proces este implementat, în forma pachetului de program TSM (1 program principal, 16 subprograme) în FORTRAN 77, pe un computer personal 16-bit. Testarea lui a fost verificarea, pe scară pilot, a sintezelor acidului citric. Cu ajutorul modelului de proces stabilit este posibilă simularea desfășurării sintezei acidului citric într-un fermentator cu jet, imersat, existent sau nou proiectat. Pe baza unei serii de simulări ale procesului pot fi stabiliți diferiți parametri care sînt determinanți pentru proces, cum sînt: randamentul spațiu—timp, randamente ale substratului, eficiența energetică, valorificarea aerului pentru proces de către conducerea procesului sau de către configurația reactorului. Prin aceasta se creează baza pentru optimizarea parametrilor tehnologici a sistemului fermentatorului aplicat și ai întregului regim tehnologic. Prin simularea procesului se poate realiza totodată o contribuție la alegerea grupelor de echipament pentru fermentator și o precizare la evaluarea economică într-o etapă relativ timpurie a dezvoltării procedeului.

MEUSEL, W., SHULZE, T., LIEPE, F. și WEIZENBECK, E., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 9, sept. 1989, p. 381.

E.B.

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor șef), Antoniu Victoria (secretar principal de redacție), Magdalena Georgescu (redactor rubrică)

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15 68 99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. Română filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București

Index 44304.

TECHNICAL RUBBER ARTICLES

from ROMANIA

Industry · Agriculture · Cars

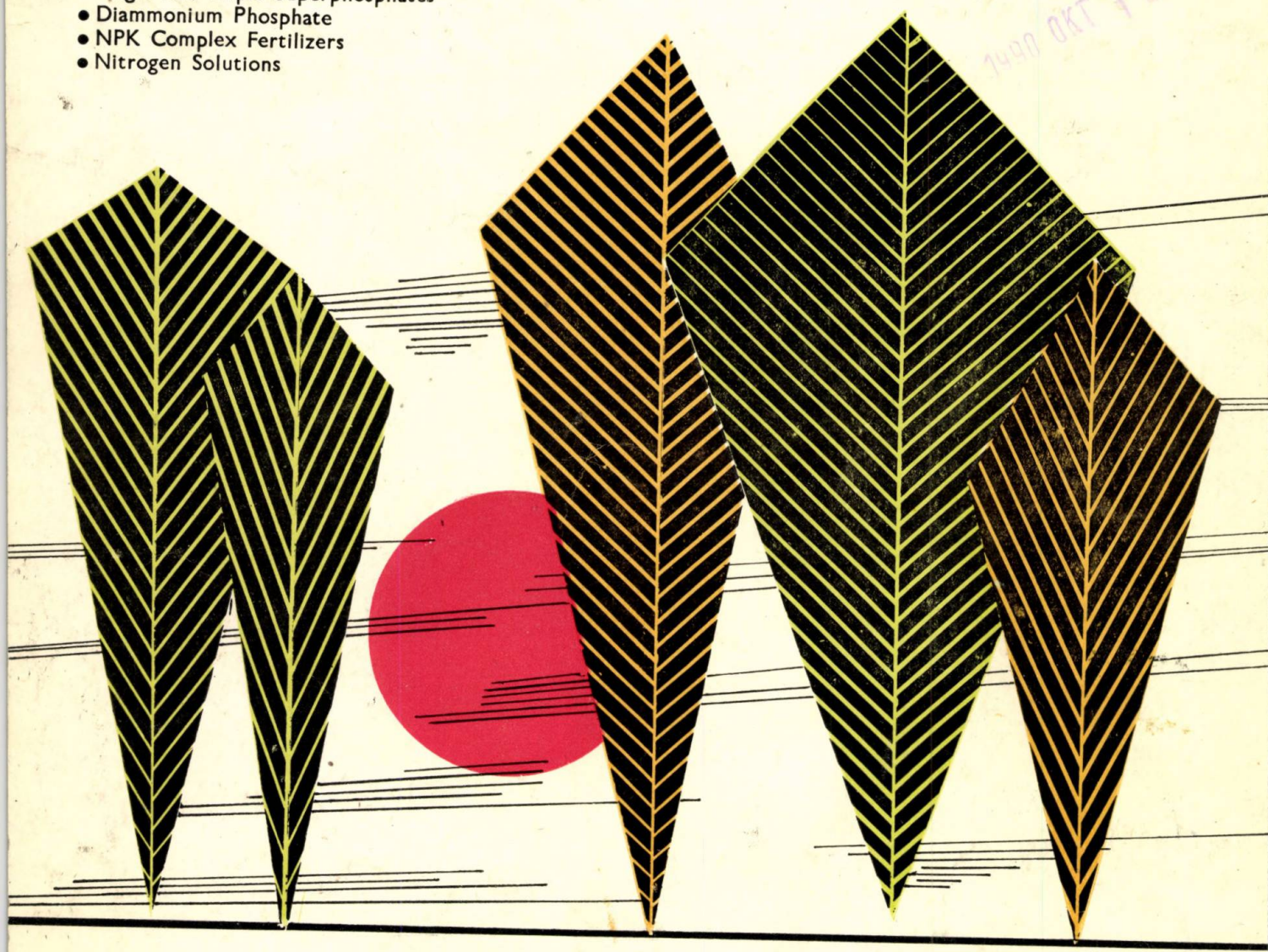
Danubiana

ROMANIAN CHEMICAL FERTILIZERS

For a modern agriculture and a better crop!

Contact CHIMICA Foreign Trade Company, a reliable business partner, sole exporter welcoming any enquiries for a wide range of nitrogenous, phosphatic, and potassic fertilizers, such as:

- Urea
- Ammonium Nitrate
- Calcium Ammonium Nitrate
- Single and Triple Superphosphates
- Diammonium Phosphate
- NPK Complex Fertilizers
- Nitrogen Solutions



Mailing address: **CHIMICA Foreign Trade Company** • Bucharest — Romania • 202 A, Splaiul Independenței • P.O.B.: 3915 • Telephone: 81 75 95 • Telex: 11489/10073 CHICO-R • Fax: 81 76 45

E 1446

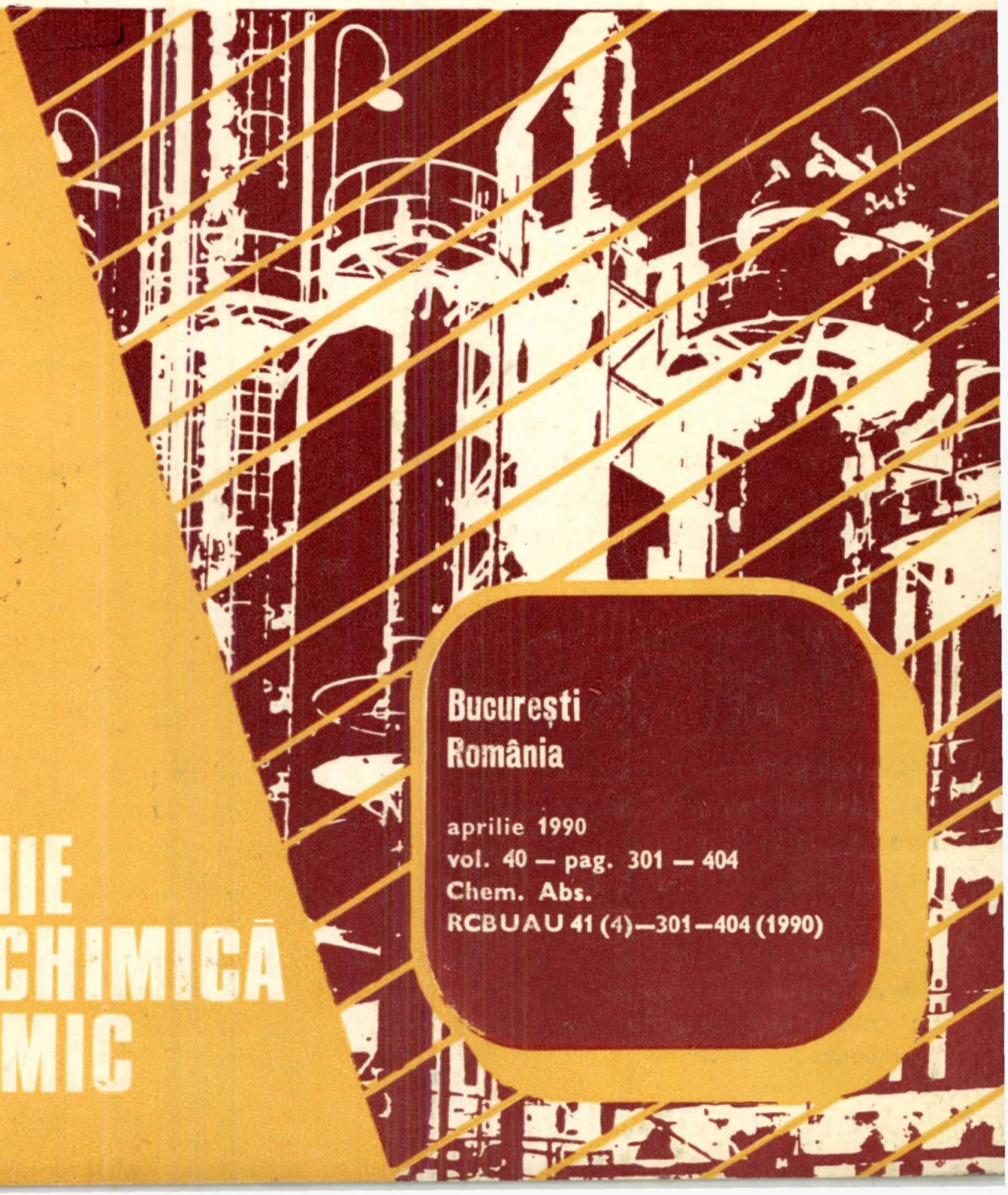
4.90

REVISTA DE CHIMIE

VGY

REFERÁLVA

1990 -08- 29



București
România

aprilie 1990
vol. 40 — pag. 301 — 404
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (4)—301—404 (1990)

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

REVISTA DE CHIMIE

- publicație lunară de specialitate, conținînd articole, studii și comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză și rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de țări ale lumii

OFERĂ TUTUROR CELOR INTERESAȚI

posibilitatea de a insera în paginile sale

RECLAME

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienților sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteți adresa redacției la:

Calea Plevnei nr. 139, Sector 6, 77131 București — România
● CP 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Telefon 37.25.93

Abonamentele pentru străinătate se pot face prin *Rompresfilatelia*, Serviciul Export-Import, Calea Griviței nr. 64—66, București — România, CP 12-202, telex 10376 prsfir

Revista noastră vă mulțumește anticipat pentru nota de prospețime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. și speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare !

- specialized monthly magazine, contains articles, studies, and essays in all the domains of chemistry
- includes abstracts of articles in English, French, Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- spread in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL THOSE CONCERNED

the opportunity to insert in its pages

ADVERTISEMENTS

regarding any kind of activity, custom-designed or on the basis of proposals by the offeror. For this purpose please contact our editorial office at:

139, Calea Plevnei, Sector 6, 77131 Bucharest — Romania
POB ● 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Phone 37.25.93

Subscriptions for abroad through: *Rompresfilatelia*, Export-Import Dept., 64/66, Calea Griviței, Bucharest — Romania, POB 12-202, telex 10376 prsfir.

Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertissements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns !

REVISTA DE CHIMIE

București • România

aprilie 1990
vol. 41, pag. 301—404
Chem. Abs:
RCBUAU 41 (4) 301—404
(1990)

4

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI ÉS KÖNYVTÁR

V. V. JINESCU
Principiul energiei critice în domeniul mecanicii ruperii materialelor. II. 305

I. SEBE şi R. LEANCĂ
Pigmenţi organici derivaţi de bis-acetoacetarilide 309

L. TEODORESCU şi R. M. ION
Noi aspecte privind mecanismul reacţiei de fotodegradare a unor sensibilizatori porfirinici 312

G. POP şi M. POP
Diagrame spaţiale pentru carecterizarea activităţii catalizatorilor 316

P. BALAURE şi G. POPESCU
Membrane în procesele de separare. III. Pervaporaţia 320

R. Z. TUDOSE, D. POZDÎRCĂ şi O. CHAHAL
Studii experimentale privind stocarea energiei termice. I. Medii de stocare la temperaturi moderate 329

Ş. AGACHI şi I. DICZIG
Modelarea matematică a procesului de obţinere a carburii de calciu. I. Modelarea cineticii procesului 333

C. VASS
Depuneri de plumb pe suport poros 337

P. CRISTEA, R. TUDUCE, C. MIHAI, L. CÂMPEANU, G. CETERCHI şi L. MAZILU
Baterie termochimică miniaturizată de 130 W cu electrolit topit 340

L. ONICIU, M. OLEA şi M. SCHINTEIE
Reactor electrochimic pentru electrosinteza p,p'-diaminodibenzilului 345

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE
Fluidizarea continuă cu contact diferenţial. VI. Căderea de presiune 348

C. IONESCU
Instalaţie pentru măcinarea termoadezivilor copoliamidici 356

V. DUMITRESCU şi N. DUMITRESCU
Studii analitice ale separării şi determinării zincului din aliaje 358

A. F. DĂNEŢ şi V. MIRCEA
Dispozitiv şi metodă de analiză prin injectare în flux a ionului Cu^{2+} 361

I. MIHALCEA, S. JIPA, C. CAZAC, D. ILIE, S. ILIE, R. SETNESCU şi M. CONTINEANU
Lioluminescenţa difenilaminei iradiate cu radiaţii ionizante 366

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN şi L. STOICA
Comportarea la coroziune a aliajelor de antifricţiune. I 370

A. PAVEL
Calculul şi prescrierea tehnică a coeficienţilor (factorilor) de siguranţă (securitate) 375

SCURTE COMUNICĂRI

L. NISTOR, S. ŞERBAN, V. TEODORESCU, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU, R. MĂNĂILĂ şi V. IOVIŢĂ
Morfologia precipitatelor de V_2O_5 384

Brevete 315, 332, 357, 383 • Biotehnologie 394 • Cronică 344 • Documentare 396 • Noutăţi pe meridiane 386 • Recenzii 336, 347, 385

CONTENTS

V. V. JINESCU
Critical Energy Principle in the Domain of Material Breaking Mechanism. II 305

I. SEBE, R. LEANCĂ
Bis-acetoacetarylide Derived Organic Pigments 309

L. TEODORESCU, R. M. ION
New Aspects Regarding the Mechanism of Photodegradation Reaction of Porphyrin Sensitizers 312

G. POP, M. POP
Space Plots for the Characterization of the Catalitic Activity 316

P. BALAURE, G. POPESCU
Membranes Separation Processes. III. Pervaporation 320

R. Z. TUDOSE, D. POZDÎRCĂ, O. CHAHAL
Experimental Studies on Thermal Energy Storage. I. Average Temperature Storage Media 329

S. AGACHI, I. DICZIG
Mathematical Modelling of Calcium Carbide Obtaining Process. I. Kinetic Modelling of the Process 333

C. VASS
Lead Depositions on Porous Carrier 337

P. CRISTEA, R. TUDUCE, C. MIHAI, L. CÂMPEANU, G. CETERCHI, L. MAZILU
130 W Miniature Thermochemical Battery with Fused Electrolyte 340

L. ONICIU, M. OLEA, M. SCHINTEIE
Electrochemical Reactor for p,p′-diaminebenzyl Electrosynthesis 345

I. N. TODEA, R. Z. TUDOSE
Continuous Fluidization with Differential Contact. VI. Pressure Drop 348

C. IONESCU
Plant for Copolyamide Thermal Adhesive Grinding 356

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Analytical Studies of Zinc Separation and Determination from Alloys 358

A. F. DĂNEŢ, V. MIRCEA
Analysis Method and Device by Flow Injection of Cu^{2+} Ion 361

I. MIHALCEA, S. JIPA, C. CAZAC, D. ILIE, R. SETNESCU, M. CONTINEANU
Lyoluminiscence of Diphenylamine Irradiated with Ionized Radiations 366

R. C. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA
Corrosion Behaviour of Antifrictional Alloys. I 370

A. PAVEL
Calculation and Technical Prescription of Security Coefficients 375

BRIEF REPORTS

L. NISTOR, S. ŞERBAN, V. TEODORESCU, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU, R. MĂNĂILĂ, I. IOVIŢĂ
Morphology of V_2O_5 Precipitates 384

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 2—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. ЖИНЕСКУ
Принцип критической энергии в области механики разрыва материалов. II. 305

И. СЭБЭ, Р. ЛЯНКЭ
Органические пигменты производные бис-ацетоацетариллидов 309

Л. ТЕОДОРЕСКУ, Р. М. ИОН
Новые аспекты относительно механизма реакции фоторазложения некоторых порфириновых сенсибилизаторов 312

Г. ПОП, М. ПОП
Пространственные диаграммы характеризующие активность катализаторов 316

П. БАЛАУВЕ, Г. ПОПЕСКУ
Мембраны в процессах разделения. III. Первапорация 320

Р. З. ТУДОСЕ, Д. ПОЗДЫРКЭ, О. КАХАЛ
Экспериментальные исследования по хранению термической энергии. I. Среды для хранения при умеренных температурах 329

С. АГАКИ, И. ДИЧИГ
Математическое моделирование процесса получения карбида кальция I. Моделирование кинетики процесса 333

Ц. ВАС
Нанесение свинца на пористый носитель 337

П. КРИСТЯ, Р. ТУДОСЕ, К. МИХАЙ, Л. КЫМПЯНУ, Г. ЧЕТЕРКИ, Л. МАЗИЛУ
Миниатюризированная термохимическая батарейка на 130 вт с расплавленным электролитом 340

Л. ОНИЧИУ, М. ОЛЯ, М. СКИНТЕИЕ
Электрохимический реактор для электросинтеза п,п°-диамино-бензила 345

И. Н. ТОДЯ, Р. З. ТУДОСЕ
Непрерывная флюидизация с дифференциальным контактом. IV. Потери давления 348

К. ИОНЕСКУ
Установка для размола сополиамидных термоадгезивов 356

В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ
Аналитическое изучение разделения и определения цинка в сплавах 358

А. Ф. ДЭНВЦ, В. МИРЧА
Приспособление и метод анализа иона C^{2+} путем впрыскивания в поток 361

И. МИХАЛЧА, С. ЖИПА, К. КАЗАК, Д. ИЛИЕ, С. ИЛИЕ, Р. СЕТНЕСКУ, М. КОНТИНЯНУ
Лиолюминесценция дифениламина облученного ионизирующей радиацией 366

Р. К. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, Л. СТОЙКА
Поведение противофрикционных сплавов при коррозии. I 370

А. ПАВЕЛ
Расчёт и технические предписания коэффициентов (факторов) надёжности (безопасности) 375

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. НИСТОР, С. ШЕРБАН, В. ТЕОДОРЕСКУ, М. ВЕЛТЕР-ШТЕФЭНЕСКУ, Р. МЭНЭИЛЭ, В. ИОВИЦЭ
Морфология осадков V_2O_5 384

Желающие вступить в переписку авторами могут обращаться последующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

1990 SEP 1 97

INHALT

V. V. JINESCU
Prinzip der kritischen Energie im Bereich der Mechanik des Werkstoffbruches. II 305

I. SEBE, R. LEANCĂ
Organische von Bis-Acetoacetaryliden anfallende Pigmentien 309

L. TEODORESCU, R. M. ION
Neue Betrachtungen über den Mechanismus der Fotodegradationsreaktion einiger Porphirinempfinder 312

G. POP, M. POP
Raumdiagramme zur Charakterisierung der Tätigkeit der Katalysatoren 316

P. BALAURE, G. POPESCU
Membrane für Trennprozesse. III. Pervaporisation 320

R. Z. TUDOSE, D. POZDÎRCĂ, O. CHAHAL
Experimentelle Untersuchungen über die Lagerung der thermischen Energie. I. Lagerungsmedien bei niedrigen Temperaturen 329

S. AGACHI, I. DICZIC
Mathematische Modellierung des Herstellungsprozesses von Kalciumcarbid. I. Modellierung der Prozesskinetik 333

C. VASS
Bleiablagerungen auf porösem Träger 337

P. CRISTEA, R. TUDUCE, C. MIHAI, L. CÂMPEANU, G. CETERCHI, L. MAZILU
Thermochemische Miniaturbatterie von 130 W mit Schmelzelekteolyt 340

L. ONICIU, M. OLEA, M. SCHINTEIE
Elektrochemischer Reaktor für die Elektrosynthese von p,p'-Diamindibenzyl 345

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE
Kontinuierliche Fluidisierung mit Differentialkontakt. VI. Der Druckabfall 348

C. IONESCU
Anlage zur Mahlung von Copolyamid-Thermohaftmitteln 356

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Analytische Untersuchungen der Trennung und der Bestimmung von Zink aus Legierungen 358

A. F. DĂNEŢ, V. MIRCEA
Einrichtung und Analyseverfahren durch Stromspritzen von Cu^{2+}-Ion 361

I. MIHALCEA, S. JIPA, C. CAZAC, D. ILIE, S. ILIE, R. SETNESCU, M. CONTINEANU
Lioluminiszenz von mit ionisierenden Strahlen bestrahltem Diphenylamin 366

R. C. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA
Korrosionsverhalten der abriebbeständigen Legierungen. I 370

A. PAVEL
Berechnung und technische Vorschrift der Sicherheits-koeffizienten (-Faktoren) 375

KURZBERICHTE

L. NISTOR, S. ŞERBAN, V. TEODORESCU, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU, R. MĂNĂILĂ, V. IOVIŢĂ
Morphologie von V_2O_5-Niederschlägen 384

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

SOMMAIRE

V. V. JINESCU
Principe de l'énergie critique au domaine de la mécanique de la rupture des matériaux. II. 305

I. SEBE, R. LEANCĂ
Pigments organiques dérivés des bis-acétoacétarylide 309

L. TEODORESCU, R. M. ION
Nouveaux aspects concernant le mécanisme de la réaction de photodgradation de quelques sensibilisateurs porphyriniques 312

G. POP, M. POP
Diagrammes spatiaux pour la caractérisation de l'activité des catalyseurs 316

P. BALAURE, G. POPESCU
Membranes aux processus de séparation III. Pervaporation 320

R. Z. TUDOSE, D. POZDÎRCĂ, O. CHAHAL
Etudes expérimentales concernant le stockage de l'énergie thermique. I. Moyens de stockage à températures modérées 329

S. AGACHI, I. DICZIG
Modelage mathématique du processus d'obtention de la carbure de calcium. I. Modelage de la cinétique du processus 333

C. VASS
Dépôts de plomb à support poreux 335

O. CRISTEA, R. TUDUCE, C. MIHAI, L. CÂMPEANU, G. CETERCHI, L. MAZILU
Batérie thermochimique en miniature de 130 W à électrolyte fondue 340

L. ONICIU, M. OLEA, M. SCHINTEIE
Réacteur électrochimique pour l, électrosynthèse du p,p'-diaminodibenzyle 345

I. N. TODEA şi R. Z. TUDOSE
Fluidisation continue à contact différentiel. VI. Chute de pression 348

C. IONESCU
Installation pour le broyage des thermoaddésifs copolyamidiques 356

V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU
Etudes analytiques de la séparation et de la détermination du zinc des alliages 358

A. F. DĂNEŢ, V. MIRCEA
Dispositif et méthode d'analyse par injection en flux de l'ion Cu^{2+} 361

I. MIHALCEA, S. JIPA, C. CAZAC, D. ILIE, S. ILIE, R. SETNESCU M. CONTINEANU
Lioluminiscence de la diphénylamine irradiée à radiations ionisées 366

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA
Comportement à la corrosion des alliages d'antifriction. I. 370

A. PAVEL
Calcul et prescription technique des coefficients (facteurs) de sûreté (sécurité) 375

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. NISTOR, S. ŞERBAN, V. TEODORESCU, M. VELTER-ŞTEFĂNESCU R. MĂNĂILĂ, V. IOVIŢĂ
Morphologie des précipités de V_2O_5 384

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA POLIMERILOR

Departamentul Modificare-Prelucrare Polimeri
Splaiul Independenței nr. 202, sect. 6 telefon 81.68.90

Pe baza unei experiențe de aproape 4 decenii în domeniu,

OFERĂ:

1. Lucrări de cercetare în domeniul materialelor plastice, privind:

1.1 Elaborare și modernizare de tehnologii de obținere a aliajelor și compozitelor, prin modificare fizică și/sau chimică, inclusiv cu obținerea de materiale plastice rezistente la foc.

1.2 Tehnologii de valorificare a materialelor plastice uzate sau deșeurilor tehnologice.

1.3 Evaluarea eficienței unor plastifianți ignifugați și stabilizatori pentru materiale plastice.

1.4 Comportarea în timp a materialelor plastice în condiții de îmbătrînire naturală în climat marin sau/și accelerate în diferite medii agresive, pentru prognozarea duratei de viață.

1.5 Studii privind caracteristicile de prelucrare (reologice) și de exploatare (mecanice, termice, electrice).

1.6 Studii privind promovarea în industrie a unor noi materiale plastice.

1.7 Obținerea datelor de proiectare în vederea dimensionării corecte a unor repere din materiale plastice, inclusiv prin metode asistate de calculator, precum și proiectarea unor dispozitive pentru prelucrare (matrițe, calibroare, etc.).

Aceste lucrări se derulează pe baza unor contracte de cercetare.

2. Consultații, expertize și asistență tehnică, pentru:

2.1 Identificarea naturii unor mostre de materiale plastice în vederea înlocuirii sau asimilării acestora.

2.2 Alegerea materialelor plastice pentru înlocuirea unor materiale deficitare sau pentru noi aplicații.

2.3 Organizarea și dotarea laboratoarelor de profil, inclusiv specializarea cadrelor pentru acestea

2.4 Selectarea tehnologiei optime pentru realizarea unor repere din materiale plastice.

2.5 Organizarea unor cicluri de calificare și/sau perfecționare a cadrelor care lucrează în domeniul materialelor plastice, la toate nivelele.

Aceste lucrări se execută pe bază de comenzi și devize acceptate de beneficiari.

3. Produse de serie mică:

3.1 Granule de materiale compozite pentru extrudere sau injecție pe bază de policarbonat, polipropilenă, polietilentereftalat modificate cu fibră de sticlă, elastomeri, ignifuganți.

3.2 Plăci din polietilenă și polipropilenă, dimensiuni: $650 \times 650 \times 5 \ldots 50$ mm.

3.3 Bare rotunde din polietilenă, polipropilenă, policlorură de vinil, poliamidă cu $\varnothing = 50$, 80 și 100 mm, sau alte dimensiuni în înțelegere cu beneficiarul.

3.4 Tuburi nestandardizate din PVC, polietilenă, policarbonat etc.

3.5 Benzi din polietilenă, pentru izolare accesorii cabluri electrice 1—20 kV (CORAFLEX).

3.6 Componente poliolice pentru spume poliuretanice semirigide, pentru ambalaje și incapsulări.

3.7 Adezivi poliuretanici pentru lipit metale și sticlă.

3.8 Concentrate pentru materiale plastice (coloranți, umpluturi, stabilizatori, fibre de sticlă etc.).

Aceste produse se livrează pe bază de comenzi ferme, la prețuri aprobate de beneficiari.

★

Ofertele de mai sus nu sînt limitative.
Se pot aborda și alte subiecte de cercetare din domeniile: materiale plastice, poliuretani, adezivi, care pot interesa potențialii beneficiari.

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice în domeniul mecanicii ruperii materialelor. II*

C.Z.: 620.17:539.4

Pe baza principiului energiei critice se stabilesc criterii de rupere pentru materiale cu fisuri, în cazul solicitării simultane după cele trei mecanisme de rupere. Se obțin, în funcție de comportarea materialului, criterii de rezistență și criterii de deformare. Relațiile obținute sînt în concordanță cu datele experimentale din literatură. În încheiere se dau indicații privitoare la utilizarea în proiectare a relațiilor deduse, precum și exemple de calcul pentru cazuri concrete.

Starting from the principle of critical energy, the failure criteria for cracked materials in case of simultaneous boading by three basec modes of cracte surface desplacement, are established. Strength criteria and deformation criteria according to the behaviour of the material are obtained. The obtained relations agree with the literature experimental data. Finally, indications for the application of these relations in the design activity and calculation examples for actual cases are given.

На основе принципа критической энергии установлены критерии разрыва для материалов с трещинами, в случае когда они одновременно подвергаются воздействию по трем механизмам разрыва. В зависимости от поведения материала получают критерии сопротивления и критерии деформирования. Полученные соотношения соответствуют литературным экспериментальным данным. В заключение даются указания по применению выведенных соотношений при проектировании и приводятся примеры расчета для конкретных случаев.

III. Criterii de rupere pentru materiale cu fisuri în cazul acțiunii simultane a celor trei mecanisme de rupere

Pentru materialele cu fisuri avînd comportare cvazifragilă înainte de rupere (deformarea plastică neînsemnată la vîrful fisurii), se recurge la așazisele criterii de rezistență, care, în acest caz, se bazează pe conceptele de factor de intensitate a tensiunii sau integrala *J*.

Pentru materialele cu capacitate relativ mare de deformare plastică, se recurge la criteriul de deformare bazat pe conceptul de deschidere sau deplasare la vîrful fisurii, δ.

1. Criterii de rezistență

1.1. *Criterii de rupere pe baza factorilor de intensitate a tensiunii*

În cazul acțiunii simultane a celor trei mecanisme de rupere, conform principiului energiei critice, se poate scrie:

$$\frac{E_I}{E_t}\,\mathrm{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right)+\frac{E_{II}}{E_t}+\frac{E_{III}}{E_t}=1, \qquad (25)$$

în care s-a ținut seamă de faptul că, indiferent de sensul lui τ (mecanismele *II* și *III*), acesta contribuie la fisurare, pe cînd dacă σ este de semn contrar celui din figura 2 se opune fisurării, astfel încît:

$$\mathrm{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right)=\begin{cases}+1, \text{ dacă } \sigma \text{ produce deschiderea fisurii (are sensul din fig. 2);}\\ -1, \text{ dacă } \sigma \text{ produce închiderea fisurii (are sens contrar celui din fig. 2).}\end{cases}$$

Ținînd seamă că ruperea se produce sub acțiunea unei anumite valori a energiei specifice, numită energia specifică critică, se poate scrie:

$$E_{I,cr}=E_{II,cr}=E_{III,cr}=E_{cr}$$

Din condiția $E_t=E_{cr}$, ținînd seamă și de relațiile (12) și (12.1), care reprezintă, fiecare, degradarea materialului produsă de mecanismul de rupere corespunzător, se obține:

$$d_{K_I}\cdot\mathrm{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right)+d_{K_{II}}+d_{K_{III}}=D \qquad (26)$$

sau, ținînd seamă de expresiile din tabelul 6:

$$\left(\frac{K_I}{K_{I,c}}\right)^2\cdot\mathrm{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right)+\left(\frac{K_{II}}{K_{II,c}}\right)^2+\left(\frac{K_{III}}{K_{III,c}}\right)^2=D \qquad (27)$$

În cazul acțiunii numai a mecanismelor de rupere *I* și *II*, cu $D=D_{cr}=1$, se obține relația:

$$\left(\frac{K_I}{K_{I,c}}\right)^2\cdot\mathrm{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right)+\left(\frac{K_{II}}{K_{II,c}}\right)^2=1, \qquad (28)$$

* Prima parte a articolului a apărut în Revista de Chimie (București), *41*, nr. 3, 1990, p. 209.

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Mecanică.

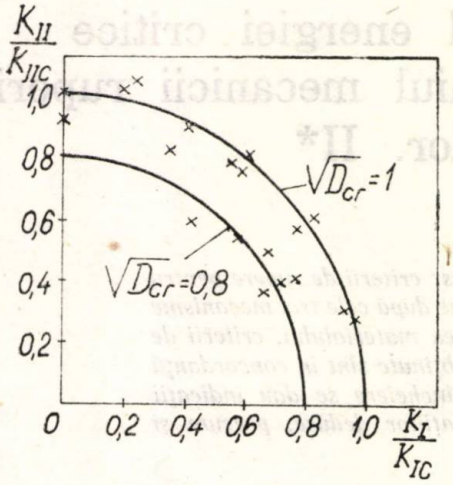


Fig. 9. Interdependența dintre degradările relative K_I/K_{Ic} și $K_{II}/K_{II\,c}$ la rupere:
x – puncte obținute experimental [16; 17]; curbele sînt trasate cu relația (28.1) pentru $\sqrt{D} = \sqrt{D_{cr}} = 0,8$ și, respectiv, 1,0.

care în cazul tensiunilor normale σ de întindere devine:

$$\left(\frac{K_I}{K_{I,c}}\right)^2 + \left(\frac{K_{II}}{K_{II,c}}\right)^2 = 1, \qquad (28.1)$$

relație redată în lucrarea [17]. Tot în acest caz, pe baza datelor experimentale din [16, 17] și a celor redate în lucrarea [2] s-a obținut diagrama din figura 9.

Datele experimentale din figura 9 se înscriu între curbele trasate cu relația (28.1) pentru $\sqrt{D_{cr}} = 0,8$ și respectiv $\sqrt{D_{cr}} = 1,0$.

În cazul materialelor cu *comportarea elastică neliniară*, din relația (26), ținînd seamă de expresiile degradărilor parțiale corespunzătoare din tabelul 2, se obține relația generală:

$$\left(\frac{K_I}{K_{I,c}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) + \left(\frac{K_{II}}{K_{II,c}}\right)^{\frac{1}{b}+1} + \left(\frac{K_{III}}{K_{III,c}}\right)^{\frac{1}{b}+1} = D. \qquad (29)$$

Pentru comportarea de *corp rigid*, ca și în cazul materialelor cu comportare elastică, însă, solicitate prin șoc, $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} = 0$, încît din relația (29) rezultă:

$$\frac{K_I}{K_{I,c}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) + \frac{K_{II}}{K_{II,c}} + \frac{K_{III}}{K_{III,c}} = D. \qquad (30)$$

1.2. *Criteriu de rupere pe baza integralei J*

Scrisă în termenii integralei J, aplicabilă materialelor cu comportare elastică (liniară sau neliniară) elastoplastică, precum și în unele cazuri de deformare plastică, relația generală (26) devine:

$$\left(\frac{J_I}{J_{I,c}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+1\right)} + \left(\frac{J_{II}}{J_{II,c}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b}+1\right)} + \left(\frac{J_{III}}{J_{III,c}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b}+1\right)} = D, \qquad (31)$$

în care J_I, J_{II} și J_{III} sînt valorile efective ale integralei J în cazul dat de solicitare, iar $J_{I,c}$, $J_{II,c}$ și $J_{III,c}$ — valorile critice corespunzătoare celor trei mecanisme de rupere.

În relația (31) $a = b = 1$ — pentru materiale cu comportare liniar-elastică; $a = b = \infty$ — pentru materiale cu comportare de corp rigid, precum și pentru oricare comportare în cazul solicitării prin șoc.

2. Criterii de deformare

Pentru materialele cu capacitate relativ mare de deformare plastică înainte de rupere, în cazul acțiunii simultane a celor trei mecanisme de rupere (fig. 2), într-un corp cu comportare *liniar-elastică*, din relațiile (24) și (27) se obține:

$$D = \frac{\delta_I}{\delta_{I,c}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) + \frac{\delta_{II}}{\delta_{II,c}} + \frac{\delta_{III}}{\delta_{III,c}}. \qquad (32)$$

În cazul unui corp dintr-un material cu comportare elastică-neliniară, prin analogie cu cele ce preced, rezultă:

$$D = \left(\frac{\delta_I}{\delta_{I,c}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a}+1\right)} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) + \left(\frac{\delta_{II}}{\delta_{II,c}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b}+1\right)} + \left(\frac{\delta_{III}}{\delta_{III,c}}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b}+1\right)} \qquad (33)$$

Pentru $D = 1$ și $\operatorname{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) = +1$ (σ produce întindere), relația (33) este analoagă unei relații prezentate în lucrarea [11].

Criteriul de deformare nu se aplică pentru materiale cu comportare de corp rigid.

În schimb, în cazul *solicitării prin șoc*, în relațiile (33) se face substituția $1/a = 1/b = 0$.

Observație

În cazul solicitării rapide (pentru care durata solicitării $t \in (0,5\ T;\ 3\ T)$ în care T este perioada de vibrație proprie a structurii), calculul degradării totale, D, se efectuează cu utilizarea relațiilor pentru comportarea elastică neliniară (17); (17.1); (17.2); (19), (19.1), (19.2), (29), (31) și (33), după caz, în care $1/a$ se înlocuiește cu $1/(2a)$ și $1/b$ cu $1/(2b)$.

IV. Utilizarea în proiectare a rezultatelor obținute

În calculele de rezistență se pune condiția ca starea de degradare efectivă, D, care se calculează cu oricare dintre relațiile deduse în această lucrare, să se afle la o anumită distanță de degradare critică.

Așa cum s-a arătat și anterior [15, 18, 19], calculele practice pot fi efectuate cu același coeficient de siguranță pentru fiecare termen al degradării sau cu coeficienți de siguranță diferiți.

1. Cazul aceluiași coeficient de siguranță c_D

În acest caz, pentru toți termenii de degradare cuprinși în relația de calcul, condiția de rezistență se exprimă prin relația:

$$c_D \leq c_{D,a}\,, \tag{34}$$

în care $c_{D,a}$ este coeficient de siguranță la degradare, admisibil, iar:

$$c_D = \left(\frac{D_{cr}}{D}\right)^{1/\gamma} \tag{35}$$

unde γ este media aritmetică a exponenților termenilor din expresia degradării totale, D.

2. Cazul coeficienților de siguranță diferiți

În acest caz, în toate relațiile care redau criterii de rupere se introduc, în locul mărimilor critice, mărimile admisibile corespunzătoare, conform celor înscrise la subpunctul 5.1.4. B din lucrarea [13], la care se adaugă:

$$\sigma_{ad} = \frac{\sigma_r}{c_r} \text{ și } l_{ad} = \frac{l_{cr}}{c_l}, \tag{36}$$

în care c_r este coeficientul de siguranță la rupere, iar c_l — coeficientul de siguranță față de lungimea critică a fisurii.

Degradarea totală calculată *în raport cu starea admisibilă* se notează D^*.

Expresiile lui D^* funcție de starea locală de tensiuni se determină din tabelul 3, în care σ_{cr} se înlocuiește cu σ_{ad}, $\sigma_{a,cr}$ se înlocuiește cu $\sigma_{a,ad}$, $\sigma_{m,cr}$ cu $\sigma_{m,ad}$, l_{cr} cu l_{ad}, δ_c cu δ_{ad}, $K_{I,c}$ cu $K_{I,ad}$ etc.

Expresiile lui D^* calculat pe baza factorilor de intensitate a tensiunii rezultă din relațiile:

— (29), pentru material cu comportare neliniar-elastică;

— (27), pentru material cu comportare liniar-elastică;

— (30), pentru materiale cu comportare de corp rigid, în care, în cazul solicitării statice, valorice critice $K_{I,c}$, $K_{II,c}$ și $K_{III,c}$ se înlocuiesc cu valorile admisibile corespunzătoare:

$$K_{I,a} = \frac{K_{I,c}}{c_K}\,; \quad K_{II,a} = \frac{K_{II,c}}{c_K} \text{ și } K_{III,a} = \frac{K_{III,c}}{K}\,. \tag{37}$$

În cazul *solicitării dinamice* a materialului, valorile admisibile $K_{I,a}$—$K_{III,a}$ se calculează pe baza factorilor de intensitate dinamică a tensiunii, $K_{ID} \div K_{III,D}$. În relațiile (37), c_K este coeficientul de siguranță în raport cu factorul de intensitate a tensiunii, care poate avea aceeași valoare sau valori diferite pentru cele trei mecanisme de rupere.

În mod similar se pune problema în cazul recurgerii la integrala J, cînd $J_{I,c}$ se înlocuiește cu

$$J_{I,a} = \frac{J_{I,c}}{c_J} \text{ ș.a.m.d.}$$

Condiția de admisibilitate a stării de solicitare se exprimă prin relația generală:

$$D^* \leq D_{ad}\,. \tag{38}$$

în care $D_{ad} = 1{,}0$ deoarece mărimile admisibile se calculează cu luarea în considerație a unui coeficient de siguranță care ține seamă de dispersia caracteristicilor mecanice ale materialelor reale. Deci, condiția de admisibilitate se mai poate scrie sub forma

$$D^* \leq 1. \tag{38.1}$$

3. Exemple de calcul

a. Un înveliș cilindric cu grosimea peretelui $s = 10$ mm este solicitat la presiune interioară constantă, care determină tensiunea inelară $\sigma_\theta = 100$ MPa.

Să se determine lungimea critică a fisurii și lungimea admisibilă a fisurii pe direcție meridională și pe grosime.

Materialul de construcție, aliaj de tipul AlMg 6, la temperatura de lucru (inferioară temperaturii de fluaj) în condiții de regim staționar, se caracterzează prin:

$\sigma_{cr} = \sigma_r = 335$ MPa; $\sigma_c = 145$ MPa și $D_{cr} = 0{,}7$ (fig. 5, *a*).

Direcția meridională se caracterizează prin $l_{cr} = 0{,}9$ mm. Din relația (15) (tabelul 3) rezultă semilungimea critică, în lungul generatoarei, în condițiile solicitării:

$$\overline{l}_{cr} = l_{cr}\cdot\left[D_{cr} - \left(\frac{\sigma_\theta}{\sigma_r}\right)^2\right] = 0{,}9\cdot\left[0{,}7 - \left(\frac{100}{335}\right)^2\right] \approx$$

$$\approx 0{,}55 \text{ mm}$$

Orice fisură meridională cu lungimea $2l \geqslant 2l_{cr} = 1{,}1$ mm riscă să se extindă continuu (materialul avînd plasticitate) la cea mai mică creștere a tensiunii peste $\sigma_\theta = 100$ MPa.

Lungimea admisibilă a fisurii. În baza relației (36), în condițiile problemei:

$$l_{ad} = \frac{\overline{l}_{cr}}{c_l} = \frac{0{,}55}{4} = 0{,}1375 \text{ mm}$$

în care, în stadiul actual al cunoașterii, se poate admite $c_l = 4$—5. Deci, sînt admise fisuri cu lungimea meridională $2l \leqslant 2\,l_{ad} = 0{,}275$ mm.

Pe direcția grosimii, considerînd în primă aproximație că $l_{cr} = s = 10$ mm, se obține:

$$\overline{l}_{cr} = 10\left[0{,}7 - \left(\frac{100}{335}\right)^2\right] \approx 6{,}11 \text{ mm}.$$

Condiția $l_{cr} \geqslant s$ asigură fisurarea pe toată grosimea și, în consecință, pierderea etanșeității „leak-before-break" [1], înaintea extinderii instabile a fisurii, care poate avea drept consecință o rupere catastrofală. Deoarece $\overline{l}_{cr} < s$ există pericolul extinderii bruște a fisurii, avînd lungimea $\geqslant 6{,}11$ mm.

Dacă *fisura* se consideră *pe cordonul de sudură* atunci:

$$\sigma = \sigma_\theta + \sigma_{rem} = 100 + 145 = 245 \text{ MPa}.$$

în care tensiunile remanente în cordonul de sudură, în primă aproximație, s-au considerat egale cu limita de curgere, $\sigma_{rem} = \sigma_c = 145$ MPa. Se obține, în acest caz, pentru direcția meridională:

$$\overline{l}_{cr} = 0{,}9\cdot\left[0{,}7 - \left(\frac{245}{335}\right)^2\right] \approx 0{,}149 \text{ mm}$$

şi:

$$l_{ad} = \frac{0{,}149}{4} \approx 0{,}0372 \text{ mm}$$

Deci, o fisură meridională pe cordonul de sudură se va *extinde continuu* pînă la rupere, dacă lungimea inițială a acesteia $2l \geqslant 2\overline{l}_{cr} = 0{,}298$ mm.

b. Să se determine lungimea critică a fisurii în cazul în care tensiunea $\sigma_0 = 100$ MPa se aplică brusc (şoc), în condițiile punctului precedent. În acest caz se aplică relația (18), în care:

$$\sigma_{cr} = \sigma_{rd} = \sigma_r \cdot (1 + k_d)$$

unde: $k_d \approx 0{,}43$ [14].

Se obține:

$$\sigma_{cr} = 335 \cdot (1 + 0{,}43) = 479{,}05 \text{ MPa}$$

şi:

$$\overline{l}_{cr} = 0{,}9 \cdot \left[0{,}7 - \frac{100}{479{,}05}\right]^2 = 0{,}442 \text{ mm}.$$

În condițiile solicitării prin şoc lungimea critică este mai mică în comparație cu cazul solicitării statice.

c. Într-o placă din oțel care are comportarea liniar elastică şi se caracterizează prin $\sigma_c/\sigma_r = 0{,}83$ şi $\sigma_r = 620$ MPa, au fost depistate fisuri cu lungimea maximă (perpendiculară pe direcția tensiunii σ) $2l = 5$ mm. Dacă $l/l_{cr} = 0{,}32$ şi $D_{cr} = 0{,}8$, să se deducă tensiunea maximă permisă în condițiile solicitării rapide.

Deoarece materialul are plasticitate redusă, se aplică relația (17), în care $1/a$ se înlocuieşte cu $1/(2a)$. Deoarece $a = 1$, cu $D_\sigma = D_{cr}$, rezultă:

$$\sigma = \sigma_{cr} \cdot \left[D_{cr} - \left(\frac{l}{l_{cr}}\right)^{\frac{3}{4}}\right]^{\frac{2}{3}} = 620 \cdot [0{,}8 - (0{,}32)^{3/4}]^{2/3} =$$

$$= 374{,}94 \text{ MPa}.$$

La $\sigma \geqslant 374{,}94$ MPa se produce extinderea bruscă a fisurii preexistente.

Tensiunea maximă admisibilă conform relației (36):

$$\sigma_{ad} = \frac{\sigma}{c_r} = \frac{374{,}94}{2{,}4} = 156{,}22 \text{ MPA}$$

d. O placă dintr-un material cu comportare elastică neliniară este solicitată la oboseală cu tensiuni normale caracterizate prin:

$$\sigma_{max} = 65 \text{ MPa}$$

şi

$$\sigma_{min} = -132 \text{ MPa}$$

Materialul plăcii se caracterizează prin:
— rezistență de rupere, $\sigma_r = 520$ MPa;
— limită de curgere, $\sigma_c = 275$ MPa;
— rezistență de rupere la oboseală a materialului plăcii, $\sigma_{Rp} = 245$ MPa, pentru coeficientul de asimetrie $R = \sigma_{max}/\sigma_{min} = 65/(-132) = -0{,}492$;
— degradare critică, $D_{cr} = 0{,}9$;
— exponentul din relația de comportare, $a = 0{,}5$.

Materialul se caracterizează prin capacitate relativ mare de deformare plastică înaintea ruperii.

În placă au fost depistate fisuri cu lungimea $2l$, pentru care raportul $\delta/\delta_c = 0{,}28$. Să se stabilească dacă starea de solicitare este admisibilă.

Se calculează:
— tensiunea medie $\sigma_m = 0{,}5(\sigma_{max} + \sigma_{min}) = 0{,}5\,(65 - 132) = -33{,}5$ MPa;
— amplitudinea tensiunii, $\sigma_a = 0{,}5\,(\sigma_{max} - \sigma_{min}) = (65 + 132) = 197$ MPa.

Sensul acțiunii tensiunii medii este dat de:

$$\text{sign}\left(\frac{P_\sigma}{P}\right) = -1 \text{ deoarece } \sigma_m < 0.$$

Din relația (19.2) din tabelul 3 se obține:

$$D_\sigma = \left(\frac{197}{245}\right)^{\left(\frac{1}{0,5}+1\right)} + \left|\frac{-33,5}{275}\right|^{\left(\frac{1}{0,5}+1\right)} \cdot (-1) +$$

$$+ (0{,}28)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{0,5}+1\right)} = 0{,}52 - 0{,}00181 + 0{,}148 \approx 0{,}666,$$

în care s-au efectuat înlocuirile:

$$\sigma_{a,cr} = \sigma_{R,p} = 245 \text{ MPa}$$

şi:

$$\sigma_{m,cr} = \sigma_c = 275 \text{ MPa}.$$

Conform relației (35) coeficientul de siguranță:

$$c_D = \left(\frac{D_{cr}}{D}\right)^{1/\gamma} = \left(\frac{0{,}9}{0{,}666}\right)^{1/2,5} = 1{,}128,$$

valoarea care din punct de vedere practic nu este acceptabilă.

Bibliografie

1. HARVEY, J. F., „Theory and Design of Pressure Vessels", ed. II., Rinhold Comp., New York, 1974, p. 281.
2. HELLAN, K., „Introduction to Fracture Mechanics", Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1984.
3. PANĂ, T., „Aplicații inginerești ale mecanicii ruperilor", Ed. Tehnică, București, 1974.
4. CIOCLOV, D. D., „Mecanica ruperii materialelor", Ed. Academiei R.S.R., București, 1977.
5. RENERT, M., Buletinul ISCIR, nr. 5, 1981, p. 407.
6. IONOV, V. N. şi SELIVANOV, V. V., „Dinamika rezruşenia deformiroemovo tela", Maşinostroenia, Moscova, 1987.
7. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 11, 1986, p. 946.
8. TROŞCENCO, V. T., POKROVSKII, V. V. şi PROKOPENKO, A. V., „Treşcinostoikosti metallov pri țiklicеskom nagrujenii", Naukova Dumka, Kiev, 1987.
9. EVANS, P. R. V., OWEN, N. B. şi HOPKINS, B. E., J. Iron and Steel Inst., **208**, nr. 6, 1970, p. 560.
10. STRIJALOV, V. A., „Țiklinceskaia procinosti i polzucesti metalov pri maloțiklovom nagrujenii v usloviiah nizkih i vîsokih temperatur", Naukova Dumka, Kiev, 1978.
11. JILIUKAS, A. IU., „Razruşenie konstrukționnîh elementov", Mokslas, Vilnius, 1988.
12. MARCOCEV, V. M. şi DROZDOVSKII, B. A., în volumul „Procinosti pri malom cisle țiklov razruşenia", Moscova, 1969, p. 179.
13. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 1, 1989, p. 67.
14. JINESCU, V. V., „Utilaj tehnologic pentru industrii de proces", II, Ed. Tehnică, București, 1984, p. 198.
15. PALANISWANY, K. şi KNAUS, W. G., „Mechanics Today" (editor S. Nemat-Nasser), Pergamon, New York, 1978, p. 87.
16. SHAH, R. C., Fracture Analysis, ASTM STP 560, 1974, p. 29.
17. POOK, L. R., Eng. Fract. Mech, **3**, 1971, p. 205.
18. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 7, 1989, p. 622.
19. JINESCU, V. V., Rev. Chim. (București), **40**, nr. 8, 1989, p. 677.

Intrat în redacție: 10.I.1990

ION SEBE
RADA LEANCĂ

Pigmenţi organici derivaţi de bis-acetoacetarilide

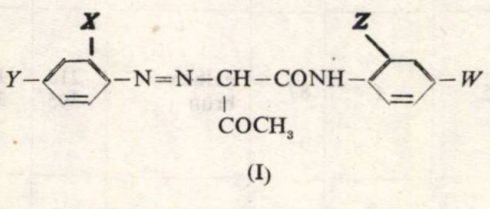
C.Z.: 667.622.32

Se descrie obţinerea 2-clor-5-metil-1,4-acetarilidei, prin condensarea 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiaminei cu acetoacetat de etil şi utilizarea acesteia drept component de cuplare. Cuplarea s-a făcut cu sărurile de diazoniu ale p-*nitroanilinei,* m-*nitroanilinei, 2,5-dicloranilinei şi 4-metil-2-nitroanilinei. Structura pigmenţilor a fost verificată prin spectre IR şi UV-VIZ.*

The obtaining of the 2-chlorine-5-methyl-1,4-acetarylide by the condensation of the 2-chlorine-5-methyl-1,4-phenylendiamine with ethyl acetoacetate and its applications as a coupling component are described. The coupling was done with the help of p-nitroaniline, m-nitroaniline, 2,5-dichlorineaniline and 4-methyl-2-nitroaniline diazonium salts. The pigment structure was determined by IR and UV-VIZ spectra.

Описано получение 2-хлор-5-метил-1,4-ацетарилида путём конденсации 2-хлор-5-метил-1,4-фенилендиамина с ацетоуксусным эфиром и использование полученного арилида в качестве компонента сочетания. Было проведено сочетание с солями диазония п-нитроанилина, м-нитроанилина, 2,5-дихлоранилина и 4-метил-2-нитроанилина. Структура пигментов была проверена при помощи ИК и УФ-видимых спектров.

Pigmenţii organici derivaţi de acetoacetarilide (I), cunoscuţi sub numele comercial de Hansa, cu nuanţe de la galben la galben-verzui, sînt utilizaţi la fabricarea vopselelor de ulei şi a cernelurilor tipografice [1]:



(I)

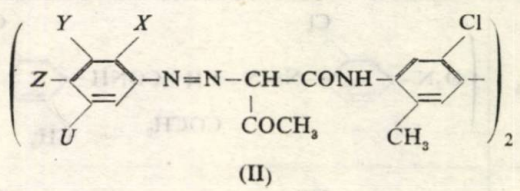
X=OCH_3, NO_2; Y=CH_3, OCH_3, Cl, NO_2;

Z=H, CH_3, Cl, OCH_3; W=H, CH_3

Aceşti pigmenţi au o bună rezistenţă la lumină, tratamente umede, la acizi şi baze, sînt, însă, instabili la temperaturi de peste 150° C, migrează în elastomeri şi materiale plastice şi au o rezistenţă moderată la acţiunea solvenţilor. De aceea, sînt utilizaţi, doar, la fabricarea vopselelor şi cernelurilor tipografice.

Derivaţii de benzidină, în calitate de bis-diazocomponente, formează cu diverse acetoacetarilide pigmenţi galbeni şi oranj cu calităţi tinctoriale superioare, stabili la acţiunea solvenţilor, la migrare şi sublimare. Aşa, de exemplu, este pigmentul Galben permanent HR obţinut din 3,3'-diclorbenzidină bisdiazotată şi cuplată cu 2 moli de 4-clor-2,5-dimetoxiacetoacetarilidă [2].

În scopul înlocuirii acestor pigmenţi, care utilizează drept diazocomponente derivaţi de benzidină, substanţe cancerigene, în lucrarea de faţă se descrie sinteza unor pigmenţi organici derivaţi de la bis-acetoacetarilidă, drept componentă de cuplare, şi o amină aromatică diazocomponentă. Astfel, prin cuplarea unor săruri de arildiazoniu la 2-clor-5-metil-1,4-diacetoacetanilidă rezultă pigmenţii de formula generală (II):



(II)

II_1 $X = Y = H$; $Z = NO_2$

II_2 $X = Y = H$; $X = NO_2$

II_3 $X = U = Cl$; $Y = Z = H$

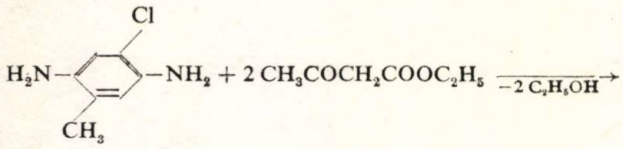
II_4 $X = NO_2$; $Y = U = H$; $Z = Cl$

Dr. chim. ION SEBE şi ing. RADA LEANCĂ, Institutul Politehnic – Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

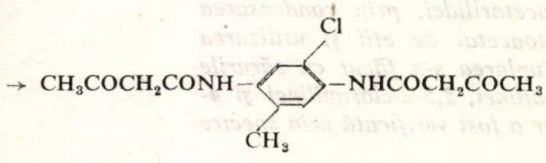
II_5 $X = Cl$; $Y = U = H$; $Z = NO_2$

II_6 $X = NO_2$; $Y = U = H$; $Z = CH_3$.

Cuplanta se obţine prin condensarea 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiaminei [3] cu acetoacetatul de etil, în prezenţă de trietanolamină, conform reacţiei:



III IV



V

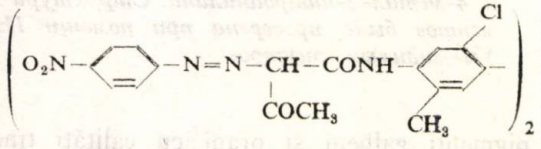
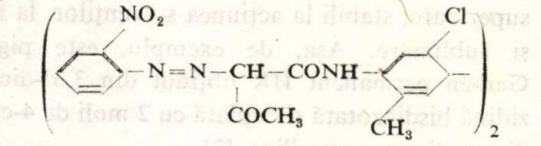
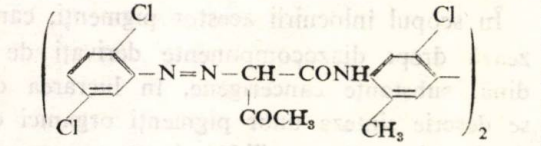
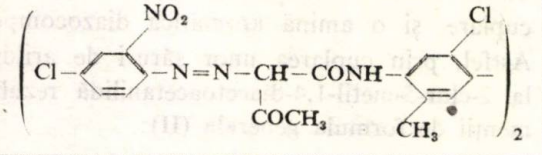
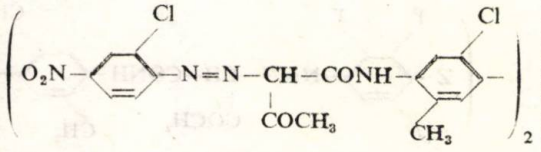
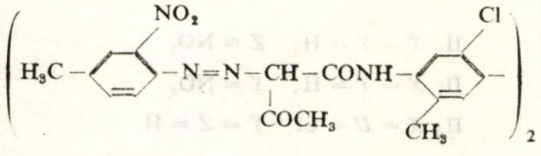
1. Partea experimentală

1.1. Sinteza 2-clor-5-metil-1,4-diacetoacetarilidei V

Într-un balon prevăzut cu termometru, pîlnie de picurare, agitator şi refrigerent descendent se introduc 250 cm³ xilen şi un amestec format din 1,5 g trietanolamină şi 3 cm³ alcool etilic. Se încălzeşte, la fierbere, pînă cînd distilă tot alcoolul etilic. Se răceşte şi se adaugă 0,1 moli 2-clor-5-metil-1,4-fenilendiamină [3]. Se încălzeşte, la fierbere, şi se adaugă prin picurare timp de 15 min un amestec format din 40 cm³ xilen şi 40 cm³ acetoacetat de etil concomitent cu distilarea azeotropului xilen—alcool etilic, ce se formează din reacţie, la temperatura de 139° C. Distilarea durează 90 min. Între timp se mai adaugă xilen prin pîlnia de picurare. În total distilă 200 cm³ xilen şi alcool. Se răceşte la temperatura camerei, se desprinde produsul cristalizat de pe pereţi, se filtrează şi se usucă la 80°C. Se obţine un produs incolor cu p.t. 220°C şi randament 90%.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANŢILOR II_{1-6}

Colorant	Formula	pH cuplare	Temperatura, °C	Timp cuplare, h	η, %	Culoare	Spectre UV-VIZ	
							λ max, nm	ε max
II_1		5	15	1	90	galben-portocaliu	215 390	16 000 33 500
II_2		4	20	1,5	95	galben	215 375	16 000 21 900
II_3		5	15	1	87	galben-brun	215 395	16 000 37 300
II_4		5	15	1	98,6	ocru	215 415	16 000 23 100
II_5		5	20	1,5	80,6	galben-portocaliu	215 380	16 000 19 600
II_6		5	20	2	85,8	ocru	215 415	16 000 21 800

1.2. Sinteza pigmenților II_{1-6}

1.2.1. *Diazotarea arilaminelor* se face, în maniera uzuală, cu soluție de nitrit de sodiu 30% în prezență de acid clorhidric, la temperatura de 0—5°C. Final soluția se aduce la *p*H 5—6 cu acetat de sodiu.

1.2.2. *Cuplarea sărurilor de diazoniu ale arilaminelor*

La 1 g (0,003 moli) 2-clor-5-metil-1,4-diacetoacetarilidă parțial dizolvată în 20 cm^3 dimetilformamidă și 10 cm^3 acid acetic 70% se adaugă, cu agitare la 15—20°C, timp de 30—45 min, soluția sării de diazoniu a 0,006 moli amină. Se verifică și se menține permanent *p*H-ul 5, prin adăugare de acetat de sodiu. Se mai agită încă 40—50 min pentru perfecționarea reacției. După determinarea sfîrșitului cuplării, se filtrează precipitatul format, se spală pînă la *p*H neutru și se usucă la 70—80°C. Caracteristicile coloranților obținuți sînt date în tabelul 1.

1.2.3. *Analizele spectrale ale pigmenților* II_{1-6}

Pigmenții obținuți sînt insolubili, în apă și în toți solvenții uzuali, ceea ce nu a permis verificarea purității acestora prin cromatografie în strat subțire.

Spectrele, în IR, au fost efectuate în pastilă de KBr, iar spectrele UV-VIZ au fost efectuate în soluție de acid sulfuric monohidrat, cînd echilibrele de tip protolitic sînt neglijabile.

2. Rezultate și discuții

În spectrul IR al 2-clor-5-metil-1,4-diacetoacetarilidei s-a pus în evidență, existența grupei amidice, prin banda intensă de la 1 645 cm^{-1} (vibrația C=O întindere) și prin cele două benzi de intensitate, medie de la 3 450 cm^{-1} (vibrația N—H întindere) conform datelor de literatură, [4] și lipsa benzilor corespunzătoare grupei amino primare.

În spectrul IR al coloranților II_{1-6} s-au identificat, aceleași benzi corespunzătoare grupei amidice, precum și cele corespunzătoare celorlalte grupe funcționale. Astfel, grupa carbonil a fost identificată, prin banda intensă de la 1 720—1 725 cm^{-1} și banda de la 1 180—1 300 cm^{-1}, grupa metil, prin benzile de la 2 960 și 1 460 cm^{-1}, iar grupa metilen, prin benzile de la 2 925, 2 853 și 1 435 cm^{-1}. Grupa nitro a fost identificată prin benzile de la 1 350 cm^{-1} (vibrație simetrică) și 1 550 cm^{-1} (vibrație asimetrică), clorul prin banda de la 700 cm^{-1}, iar grupa azo prin, banda foarte slabă, de la 1 573 cm^{-1}.

În spectrele UV-VIZ ale coloranților II_{1-6} se observă două maxime la 215 și la 380—415 mm (tabelul 1).

Existența grupei nitro, în poziția orto față de grupa azo, în compusul II_2, determină o deplasare hipsocromă față de compusul II_1, datorită efectului de împiedecare sterică al acestei grupe.

La compușii II_4 și II_6 la care se află și substituienți donori de electroni (Cl, CH_3) în poziția para față de grupa azo, se constată un efect batocrom față de compusul II_2, dovedind că aceștia au o contribuție mai mare la extinderea conjugării decît ortoefectul grupei nitro. La compusul II_5 apare o deplasare hipsocromă față de compusul II_4. În acest caz, în care există două grupe cu efecte electronice opuse (NO_2 și Cl), ortoefectul clorului predomină și deplasarea este hipsocromă.

Imprimarea țesăturii de bumbac, cu pigmenții sintetizați, a dus la rezultate bune.

3. Concluzii

2-clor-5-metil-1,4-acetoacetarilida obținută, prin condensarea 2-clor-5-metil-1,4-di-fenilendiaminei cu acetoacetat de etil, este o bună componentă de cuplare, în obținerea de pigmenți bis-azoici. Acești pigmenți pot înlocui, cu succes, pigmenții benzidinici pentru obținerea cărora se utilizează benzidina și derivații ei, substanțe cancerigene.

Bibliografie

1. LENOIR, J., Peintures, Pigments, Vernis, 35, 1959, p. 442.
2. * * * Brevet R.F.G., 921404, C.A. 83, 1975, 181224 h.
3. SEBE, I., POPESCU, I. D., GANEA, A. și CALOTĂ, I., Industria Ușoară nr. 8, 1984, p. 368.
4. BALABAN, A. T., BANCIU, M. și POGANY, I., „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.

Intrat în redacție: 12.III.1988

LUCIAN TEODORESCU
RODICA-MARIANA ION

Noi aspecte privind mecanismul reacției de fotodegradare a unor sensibilizatori porfirinici

C. Z.: 66.022.372

Stabilitatea la iradiere îndelungată reprezintă condiția esențială impusă de utilizarea porfirinelor ca sensibilizatori la conversia fotochimică a energiei solare. Se studiază influența unor specii reactive cum sînt oxigenul singlet, oxigenul superoxid și radicalii liberi asupra reacției de fotodegradare a porfirinelor. Se prezintă un mecanism posibil al reacției de fotodegradare a sensibilizatorilor porfirinici.

The stability to long irradiation is the main condition for the use of porphyrins to the petrochemical conversion of solar energy. The influence of reactive species as for instance singlet oxygen, superoxide oxygen and free radicals on the photodegradation reaction of porphyrins is studied. A virtual photodegradation reaction mechanism of porphyrin sensitizers is presented.

Устойчивость при долговременном облучении является существенным условием, обязательным при использовании порфиринов в качестве сенсибилизаторов при фотохимической конверсии солнечной энергии. Изучается влияние реакционноспособных специй, как например кислорода синглет, перекисного кислорода и свободных радикалов, на реакцию фоторазложения порфиринов. Представлен возможный механизм реакции фоторазложения порфириновых сенсибилизаторов.

Utilizarea porfirinelor sintetice, de tipul tetraarilporfinelor, ca fotosensibilizatori, în procesele de conversie a energiei solare, a căpătat în ultima vreme o dezvoltare, din ce în ce mai mare, datorită sintezei comode a acestora, din aldehide aromatice și pirol.

Unul dintre inconvenientele ce stau în calea utilizării pe scară largă, în practică, a acestor fotosensibilizatori este stabilitatea lor limitată la lumină în prezența oxigenului.

Fotodegradarea porfirinelor, în prezența oxigenului, cunoscută în literatură, sub denumirea de fotooxigenare, a fost studiată de numeroși cercetători [1—5].

În cercetările efectuate de autori asupra fotooxidării unor compuși nesaturați, folosind drept fotosensibilizatori, tetraarilporfine, s-a constatat fotodegradarea rapidă a acestora, în soluție, la intensități luminoase mari (lămpi cu vapori de mercur, de peste 250 W și lumină solară concentrată).

În scopul elucidării acestui fenomen, s-au luat în considerație speciile oxidante care pot apărea (oxigenul singlet, oxigenul superoxid și radicalii liberi), iar prin adaosul, în mediul de reacție, a unor captori specifici acestora, s-au putut trage concluzii asupra mecanismului reacției de fotooxigenare distructivă a tetraarilporfinelor.

Dr. ing. LUCIAN TEODORESCU și chim. RODICA-MARIANA ION, ICECHIM – București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

I. Partea experimentală

1. *Materiale utilizate*

Tetrafenilporfina (TPP) a fost sintetizată și purificată, în laborator, după metodele expuse în literatură [6, 7].

Complecșii TPP cu zinc și cupru s-au preparat și purificat, în laborator, conform rețetelor din literatură [8].

Benzenul utilizat (Reactivul) s-a purificat, prin distilare și uscare pe sodiu metalic.

Clorura de metilen (Reactivul) s-a purificat, prin spălare cu apă, uscare pe site moleculare și distilare.

n-Octanolul (Fluka) s-a utilizat, ca reactiv, fără o purificare ulterioară.

1,3-Difenilizobenzofuran s-a sintetizat și purificat, în laborator, după metodele descrise de literatură [9].

Blue tetrazolium (Merk) și 2,6-di-*terț*-butil-fenol (Fluka) s-au utilizat ca reactivi de puritate analitică.

2. *Tehnici de lucru*

Spectrele de absorbție, în vizibil și densitățile optice ale soluțiilor, s-au obținut cu ajutorul spectrofotometrelor Specord M-40 și Spekol 10 Carl Zeiss Jena.

Analiza produselor de fotodegradare s-a realizat și prin spectrofotometrie în infraroșu utilizînd spec-

trofotometrele Specord IR-71, IR-75 Carl Zeiss Jena.

Iradierea soluţiilor de porfirine s-a realizat cu lămpi cu vapori de mercur 80, 125, 250 W sau cu radiaţie solară (concentrată de circa 5 ori în focarul unei oglinzi parabolice).

II. Rezultate şi discuţii

La iradierea cu radiaţie vizibilă sau ultravioletă, tetraarilporfinele, în soluţie, suferă modificări ale spectrului de absorbţie, ca urmare a unor reacţii de transfer de electroni. Produsele intermediare, rezultate în procesul de fotoexcitare, reacţionează cu oxigenul din aer ducînd la decolorarea soluţiei, datorită ruperii ciclului porfirinic.

În figura 1 se prezintă modificarea spectrului de absorbţie al TPP-Zn în soluţie de clorură de metilen, la iradiere cu o lampă cu vapori de mercur de 80 W. Se observă scăderea intensităţii absorbţiei la 547 şi 584 nm, concomitent cu apariţia unor noi benzi de absorbţie la 398 şi 753 nm, care pot fi atribuite cation radicalului TPP-Zn$^+$ [10, 11].

La iradierea TPP şi TPP-Zn, în soluţie benzenică cu radiaţie solară concentrată (oglinzi parabolice cu o putere de concentrare de 5 ori), se produce decolorarea treptată a soluţiilor în 6—10 h (fig. 2) [12]. Lipsa benzilor de absorbţie, caracteristice cation radicalului în cazul TPP, s-ar putea explica prin potenţialul mai mare de oxidare al TPP (0,97 V) faţă de TPP-Zn (0,71 V).

În soluţia de porfirină decolorată, se pot detecta produsele de fotodegradare cu ciclu deschis şi grupe cetonice [1, 5, 12] (figura 3).

În cercetările efectuate asupra fotooxidării unor compuşi nesaturaţi, folosind drept fotosensibilizatori TPP, în scopul împiedicării reacţiilor radicalice

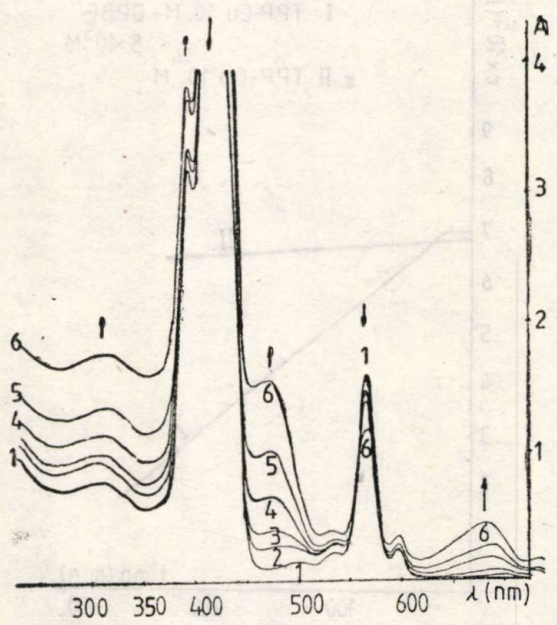


Fig. 1. Modificarea spectrului de absorbţie al TPP-Zn în solvent de CH_2Cl_2 la iradiere cu o lampă de 80 W.

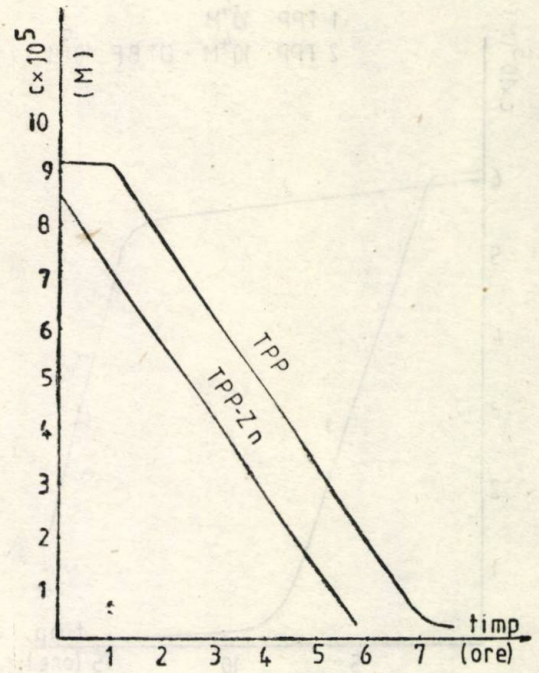


Fig. 2. Variaţia concentraţiei TPP şi TPP-Zn în soluţie benzenică la iradiere cu radiaţie solară concentrată.

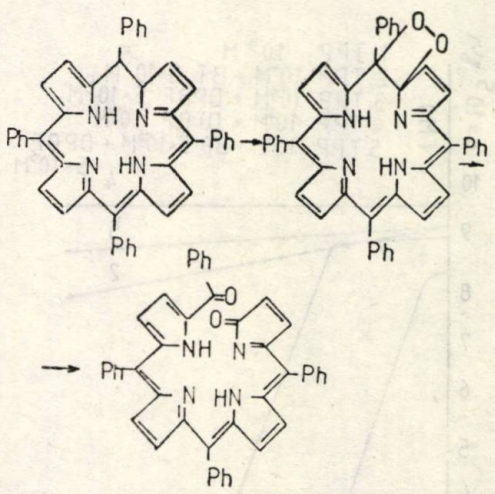


Fig. 3. Structura produselor de fotodegradare a porfirinelor.

de descompunere a hidroperoxizilor formaţi, s-a adăugat în mediul de reacţie, 2,6 di-*terţ*-butilfenol (DTBF). S-a constatat că, pe lîngă suprimarea reacţiilor de degradare a hidroperoxizilor, reacţia de fotodegradare a TPP este mult întîrziată, începînd după circa 12 h faţă de 1—2 h, în lipsa DTBF (fig. 4). Aspectul curbei de fotodegradare a TPP din figura 4 este tipic pentru o reacţie de autooxidare, după o perioadă de inducţie urmînd o perioadă de reacţie şi în final una de întrerupere a reacţiei.

Aşa cum se cunoaşte din literatură, unii autori consideră oxigenul singlet drept specia reactivă în reacţia de fotooxigenare a tetraarilporfinelor [3, 5]. Pentru a verifica rolul oxigenului singlet în reacţia de fotodegradare, în mediul de reacţie s-a introdus 1,3-difenilizobenzofuran (DPBF), cunoscut ca un captor foarte eficient de oxigen singlet.

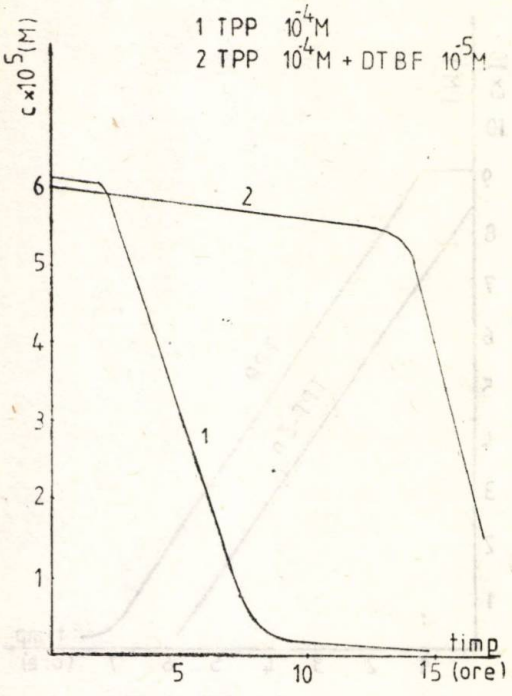


Fig. 4. Variaţia concentraţiei TPP în prezenţa şi în absenţa DTBF.

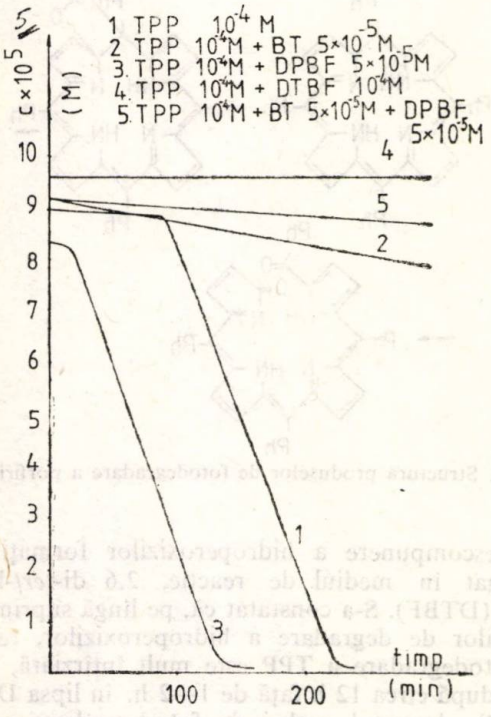


Fig. 5. Variaţia concentraţiei TPP în absenţa şi în prezenţa diferiţilor captori de $^1O_2$, O_2^-, alţi radicali liberi.

În figura 5 se prezintă scăderea concentraţiei TPP, în soluţie 10^{-4} M, cu şi fără adaos de DPBF. În mod surprinzător, se constată că, în prezenţa DPBF, fotodegradarea porfirinei începe imediat, perioada de inducţie fiind suprimată. Acest fapt s-ar putea explica, prin generarea unor radicali, ca urmare a reacţiei dintre oxigenul singlet şi DPBF [13, 14].

În scopul elucidării rolului oxigenului superoxid, în reacţia de fotodegradare a porfirinelor, s-a adăugat în soluţia de TPP, clorură de 3,3'-(3,3'-dimetoxi/1,1'-bifenil/-4,4'-diil) bis /2,5 difenil/-2 H tetrazoliu (BT), un captor specific pentru O_2^-.

În figura 5 se prezintă, de asemenea, scăderea concentraţiei TPP, în soluţie 10^{-4} M, la iradiere cu o lampă cu vapori de mercur de 250 W, în prezenţa BT, BT şi DPBF şi DTBF.

Se observă că, în toate cazurile, fotodegradarea este inhibată.

Tot pentru a se verifica rolul pe care îl are oxigenul superoxid în reacţia de fotodegradare, s-a studiat fotodegradarea tetrafenilporfinatului de cupru (TPP-Cu), care generează, la iradiere cu lumină vizibilă, numai oxigen singlet, fără a genera oxigen superoxid [15].

Iradierea unei soluţii 10^{-4} M de TPP-Cu, în absenţa, şi, în prezenţa DPBF este prezentată în figura 6. Se observă că, DPBF iniţiază reacţia de fotodegradare a TPP-Cu ceea ce atestă că, agentul de iniţiere a reacţiei este generat în reacţia dintre DPBF şi oxigenul singlet. Nu este exclus ca şi oxigenul superoxid să joace un rol în reacţia de fotodegradare acţionînd ca radical iniţiator de lanţuri de reacţie, însă, acest experiment dovedeşte participarea altor specii radicalice (formate prin interacţiunea oxigenului singlet, DPBF şi a cuantelor de lumină) în reacţia de fotooxigenare.

În baza faptelor experimentale prezentate, se propune următoarea schemă pentru reacţia de fotodegradare (fig. 7).

Iniţierea reacţiei la adaosul de DPBF are loc prin generarea de radicali liberi (foarte reactivi) în reacţia dintre DPBF cu oxigenul singlet (fig. 8).

Inhibarea reacţiei de către BT sau DTBF are loc prin captarea radicalilor liberi şi întreruperea lanţului de reacţie (fig. 8).

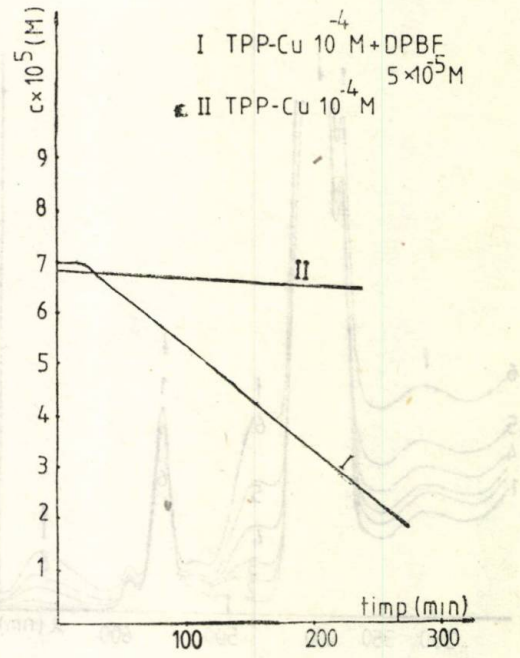


Fig. 6. Variaţia concentraţiei TPP-Cu în prezenţa şi în absenţa DPBF.

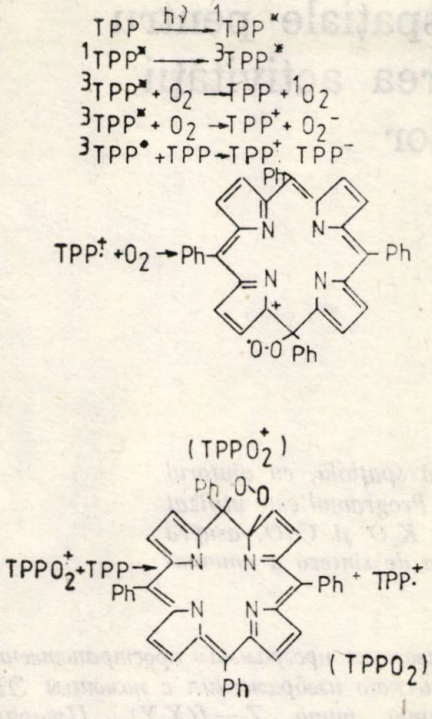


Fig. 7. Schema reacţiei de fotodegradare a TPP.

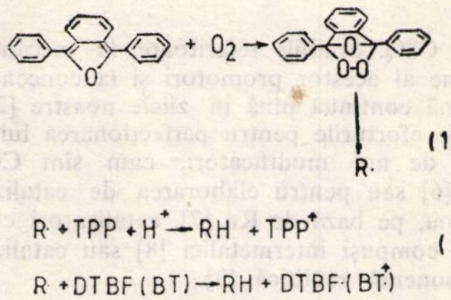


Fig. 8. Reacţiile de iniţiere a fotodegradării TPP cu DPBF (1) şi de inhibare a fotodegradării cu DTBF (2).

III. Concluzii

Iradierea, cu lumină vizibilă sau ultravioletă, a soluţiilor de tetraarilporfirine în prezenţa oxigenului molecular, duce la degradarea porfirinei şi decolorarea soluţiei, fenomen descris în literatură sub denumirea de „fotooxigenare".

Aspectul curbei de scădere în timp a concentraţiei porfirinei este tipic pentru o reacţie de autooxidare, prezentînd o perioadă de inducţie, una de reacţie şi una de inhibare.

Adaosul unor captori de radicali (2,6 di-*terţ*-butil-fenol) (DTBF) sau a unor captori specifici pentru oxigenul superoxid (clorura de 3,3'-dimetoxi/1,1'bifenil/-4,4'-diil) bis (2,5 difenil)-2 H tetrazoliu) (BT) produc inhibarea reacţiei de fotodegradare.

Adaosul de difenilizobenzofuran (DPBF), un captor eficient pentru oxigenul singlet, produce iniţierea reacţiei, perioada de inducţie fiind complet suprimată.

În baza faptelor experimentale prezentate, în lucrare se propune un mecanism radicalic pentru reacţia de fotodegradare a porfirinelor.

Bibliografie

1. FUHRHOP, J. H., Ann. N. Y. Acad. Sci., 1970, p. 533.
2. FUHRHOP, J. H., şi WASSER, P. K. W., Liebigs. Annalen der Chemie, 1974, p. 1450.
3. JACKSON, A. H., LEC, H. G., şi JENKINS, R. T., Tetrahedron Letters, 51, 1978, p. 5135.
4. TROXLER, R. F., SMITH, K. M. şi BROWN. S. B., Tetrahedron. Letters, 21, 1980, p. 491.
5. SMITH, K. M., TROXLER, R. F. şi JAN-JI LAI, Tetrahedron Letters, 21, 1980, p. 2763.
6. ADLER, A. D., J. Org. Chem., 32, 1966, p. 476.
7. BARNETT, G. H., HUDSON, M. F. şi SMITH, K. M., J. Chem. Soc. Perkin. Trans, I, 1975, p. 1401.
8. DOROUGH, G. D. şi HUENNEKENS, F. N., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 4315.
9. ADAMS, R. şi GOLD, M., J. Amer. Chem. Soc., 62, 1940, p. 2038.
10. FAJER, J., BORG, D. C., FORMAN, A., DOLPHIN, D. şi FELTON, R. H., J. Amer. Chem. Soc., 92, 1970, p. 3451.
11. FUHRHOP, J. A., MAUZERAL, D., J. Amer. Chem. Soc., 90, 1968, p. 3875.
12. ION, R. M., TEODORESCU, L., MANDRAVEL, C., VOLANSKI, E. şi HILLEBRAND, M., Rev. Chim., (Bucureşti), 41, nr. 2, 1990, p. 129.
13. NAHAVANDI, F., Tetr. Lett., 4, 1973, p. 301.
14. LA BERRE, A. şi RATSIMBAZAFY, R., Bull. Soc. Chim. France, 1963, p. 229.
15. MAILLARD, P., KRANSZ, C. şi GIANOTTI, C., 1st Int Conf. on Photochem and Storage of Solar Energy, London, 1976.

Intrat în redacţie: 12.IX.1989

brevete

MEDICAMENT ANTIULCEROS ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A LUI

Brevet RO nr. 96 784

Medicamentul antiulceros, conform invenţiei, este caracterizat prin aceea că, în scopul obţinerii unui inhibitor de pepsină, este constituit din 0,20 părţi principiu activ din gasteropodul marin *Rapana thomasiana*, 0,012 părţi oxid de magneziu, 0,0048 părţi bioxid de titan, 0,0122 părţi carbonat de calciu asociat cu excipienţi uzuali, pentru a fi condiţionat sub formă de drajeuri perorale.

Procedeul pentru obţinerea medicamentului antiulceros utilizează carnea gasteropodului marin *Rapana thomasiana*, care se supune extracţiei cu apă distilată la un hidromodul 1:10 g:v, apoi reextracţiei la un hidromodul 1:5 g:v la +4°C, iar extractul apos, obţinut prin filtrare sub vid, se aduce la pH mai mare de 7,0 şi se deshidratează sub vid la maximum 70°C; produsul uscat obţinut prin mojarare se prezintă sub formă de pulbere amorfă omogenă, de culoare galben pînă la brun roşcat, cu miros caracteristic, greu solubil în apă.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— medicamentul antiulceros creat pe bază de inhibitor de pepsină, este un produs natural, care nu dă reacţii secundare, este uşor de administrat şi bine tolerat de organism;

— se poate utiliza în terapia ulcerelor gastrice şi peptice, a gastritelor acute şi cronice şi a gastritelor hiperacide;

— este un medicament utilizat în terapia ulcerelor gastrice care antagonizează pepsina, acţionînd ca inhibitor enzimatic.

Cerere de brevet nr.: 126 162
Data înregistrării: 26.12.86
Data publicării: 9.10.89
IntCl.[4]: A 61 K 35/60

Solicitant; Titular: Institutul Român de Cercetări Marine, Constanţa

GRIGORE POP
MARCELA POP

Diagrame spaţiale pentru caracterizarea activităţii catalizatorilor

C.Z: 66.097.3

Se descrie un program de reprezentare grafică spaţială, cu ajutorul calculatorului, a ecuaţiilor de tip $Z = f(X, Y)$. *Programul este utilizat pentru analiza influenţei modificărilor,* Al_2O_3, K_2O *şi* CaO, *asupra performanţelor catalizatorilor de fier, în reacţia de sinteză a amoniacului.*

A spatial graphic representation programme of the $Z = f(x, y)$ *equation by means of the computer is described. The programme is applied to the analysis of the influence of the* Al_2O_3, K_2O *and* CaO *modifiers on the performances of the iron catalysts in the synthesis reaction of the ammonia.*

Описывается программа пространственного графического изображения с помощьы ЭВМ уровнений типа $Z = f(X,Y)$. *Программа употребляется для анализа влияния модификаторов* Al_2O_3, K_2O *и* CaO *на качества железных катализаторов в реакции синтеза аммиака.*

Pînă în zilele noastre, elaborarea catalizatorilor pentru procesele chimice a rămas o problemă de selecţie pe bază de încercări de laborator, dintr-un număr, în general, foarte mare, de ordinul miilor de compuşi chimici, presupuşi a prezenta activitate catalitică în reacţia considerată. Stabilirea de corelaţii activitate — proprietăţi a reuşit în puţine cazuri, astfel că această selecţie se face plecîndu-se de la considerente privind clasa din care face parte reacţia şi analogia proprietăţilor compuşilor chimici din compoziţia catalizatorilor.

În cazul majorităţii catalizatorilor utilizaţi industrial, această selecţie s-a făcut empiric, iar perfecţionările aduse pe parcursul anilor au complicat în mare măsură compoziţia lor chimică.

Un exemplu ilustrativ în acest sens îl reprezintă catalizatorul pentru sinteza amoniacului.

Elaborarea de către M i t t a s c h [1] a catalizatorului de fier dublu promotat cu K_2O şi Al_2O_3 a necesitat experimentarea a peste 3 000 de compoziţii.

În continuare, timp de peste 70 de ani, numeroase cercetări au avut ca obiectiv perfecţionarea acestui catalizator. În prezent, practic în toate instalaţiile de sinteză a amoniacului din lume este utilizat, catalizatorului de fier triplu promotat, cu K_2O, Al_2O_3 şi CaO. Studiile referitoare la mecanismul de acţiune al acestor promotori şi la concentraţia lor optimă continuă pînă în zilele noastre [2—4], alături de eforturile pentru perfecţionarea lui prin adaosuri de noi modificatori, cum sînt Co [5] sau Ce [6] sau pentru elaborarea de catalizatori de tip nou, pe bază de Ru [7], catalizatori constituiţi din compuşi intermetalici [8] sau catalizatori cu componentă zeolitică [9].

Datorită numărului mare de variabile care intervin în studiile de elaborare a unui catalizator utilizabil în industrie, cum a rezultat şi din exemplul prezentat, cercetările din acest domeniu pot beneficia de utilizarea procedeelor de programare a experienţelor şi elaborarea de modele matematice statistice, care corelează diferitele proprietăţi ale catalizatorilor. Fiind însă vorba, în general, de modelele cu mai mult de două niveluri, rezultă corelaţii de peste trei variabile a căror reprezentare grafică, prin proiecţii în plan ale curbelor spaţiale, nu reflectă în suficientă măsură influenţa variabilelor în întregul interval cercetat.

În această lucrare s-a elaborat un program de reprezentare grafică spaţială a modelelor rezultate din prelucrarea statistică a datelor experimentale. Exemplul concret utilizat se referă la studiul influenţei unor modificări asupra activităţii unui catalizator de tip nou pentru sinteza amoniacului, obţinut prin impregnarea substanţei active, constituite din Fe—K_2O—CaO, pe un suport zeolit inclus în matrice de Al_2O_3.

Dr. ing. GRIGORE POP, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.
Mat. MARCELA POP, Oficiul de Calcul. Întreprinderea „Camping"—Urziceni.

Partea experimentală

Modul de preparare a catalizatorilor de fier, modificaţi cu K_2O, CaO şi Al_2O_3, şi activitatea lor catalitică, în reacţia de sinteză a amoniacului sînt descrise în lucrarea [9].

Modelul statistic realizat pe baza unui program experimental pe trei niveluri este reprezentat de următorul sistem de ecuaţii:

a. Activitatea maximă a catalizatorilor

$U = 30\%\ Al_2O_3$

$$Z = 21{,}74354 + 0{,}919664\,X + 1{,}398928\,Y + 0{,}0215982\,X^2 - 0{,}0526959\,Y^2 - 0{,}0410464\,XY. \quad (1)$$

$U = 50\%\ Al_2O_3$

$$Z = 24{,}8094 + 0{,}00836\,X + 1{,}71197\,Y + 0{,}0215982\,X^2 - 0{,}0526959\,Y^2 - 0{,}0410464\,XY. \quad (2)$$

$U = 70\%\ Al_2O_3$

$$Z = 27{,}64574 - 0{,}902944\,X + 2{,}025012\,Y + 0{,}0215982\,X^2 - 0{,}0526959\,Y^2 - 0{,}0410464\,XY. \quad (3)$$

b. Activitatea catalizatorilor la 480°C

$U = 30\%\ Al_2O_3$

$$Z = -13{,}2438 + 3{,}25598\,X + 2{,}959952\,Y - 0{,}152963\,XY \quad (4)$$

$U = 50\%\ Al_2O_3$

$$Z = 7{,}3374 + 1{,}57726\,X + 2{,}0336\,Y - 0{,}152963\,XY \quad (5)$$

$U = 70\%\ Al_2O_3$

$$Z = 27{,}9186 - 0{,}10146\,X + 1{,}10625\,Y - 0{,}152963\,XY. \quad (6)$$

În aceste ecuaţii, variabila Z caracterizează activitatea catalizatorilor în reacţia de sinteză a amoniacului, definită prin raportul $NH_3/(N_2+NH_3) \times 100$ la ieşirea din reactor, U — conţinutul de Al_2O_3 în catalizator exprimat în %, X este conţinutul de K_2O, în %gr., raportat la cantitatea de fier din catalizator, şi Y este conţinutul de CaO (%gr.) raportat la cantitatea de fier din catalizator.

Elaborarea programului de reprezentare grafică spaţială a ecuaţiilor modelului statistic

Programul de reprezentare spaţială a ecuaţiilor modelului statistic se bazează pe principiul liniilor şi suprafeţelor ascunse, care permite obţinerea de imagini spaţiale cu ajutorul calculatorului, de înaltă calitate. Algoritmii pentru rezolvarea problemei liniilor şi suprafeţelor ascunse sînt descrişi în literatura de specialitate [10—12]. Pentru realizarea programului, s-a utilizat metoda „liniilor de creastă", care permite desenarea funcţiilor de două variabile $Z = f(x, y)$ prin eliminarea liniilor ascunse.

În principiu, programul decupează funcţia Z într-un număr de linii L, reprezentate cu o precizie mai mare sau mai mică în funcţie de numărul de puncte P, pe care le conţine fiecare linie. Se începe prin desenarea liniei celei mai apropiate de observator şi, în continuare, în mod succesiv, următoarele, pînă la obţinerea numărului de linii L. În intervalul ales, axa X, este divizată în P segmente, iar axa Y, în L segmente. Programul solicită ca date de intrare coordonatele polare ale punctului din care se priveşte obiectul, şi anume unghiurile θ, φ şi RH_0, modul său de vizualizare, în proiecţie reală sau la scară uniformă, numărul de linii L şi numărul de puncte P.

Pentru citiri cantitative este necesară trasarea prealabilă a axelor de coordonate X, Y, Z realizată de o secţiune distinctă a programului, care afişează, de asemenea, şi valorile X şi Y, corespunzătoare valorilor extreme ale funcţiei Z şi intervalul studiat.

Pentru obţinerea unei imagini frumoase şi clare, sînt necesare mai multe testări, cu valori diferite pentru L, P, θ şi φ.

Programul a fost scris în limbaj BASIC, pentru calculatoarele personale SINCLAIR ZX Spectrum şi TIM-S, iar reprezentarea spaţială a fost desenată de o imprimantă SG-15.

Rezultate şi discuţii

Limitele de variaţie a parametrilor pentru variabila X (concentraţia K_2O) au fost de 0—15%, iar pentru variabila Y (concentraţia CaO), de 0,3—15%.

Aşa cum rezultă şi din modelul statistic, pentru conţinutul de Al_2O_3 în catalizator au fost alese valorile de 30, 50 şi 70%. Ecuaţiile modelului au fost scrise pentru două condiţii, şi anume: conversia maximă la NH_3, şi randamentul în amoniac la 480°C. Reprezentările spaţiale ale ecuaţiilor (1)—(6) ale modelului statistic sînt prezentate în figurile 1—6.

Se face menţiunea că, întrucît ecuaţia (4) nu are sens fizic la valori ale variabilelor X şi Y mai mici de 2% (valori negative ale lui Z), intervalele în

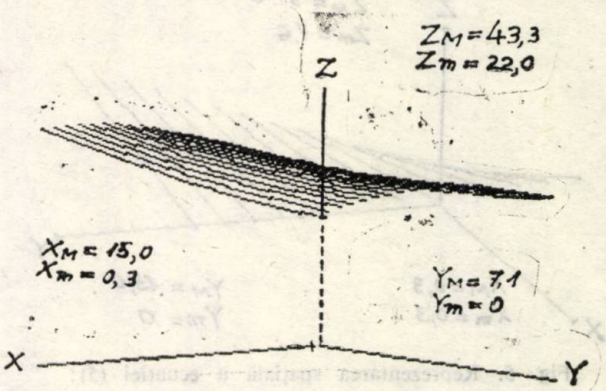


Fig. 1. Reprezentarea spaţială a ecuaţiei (1): $L = 23$, $P = 23$, $\theta = 45°$, $\varphi = 35{,}26439°$

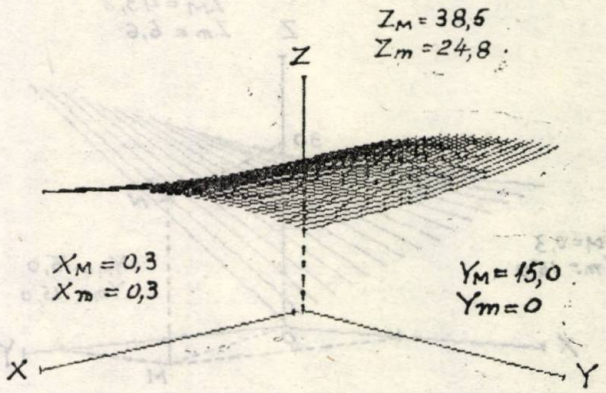


Fig. 2. Reprezentarea spaţială a ecuaţiei (2): $L = 31$, $P = 31$, $\theta = 45°$, $\varphi = 45°$

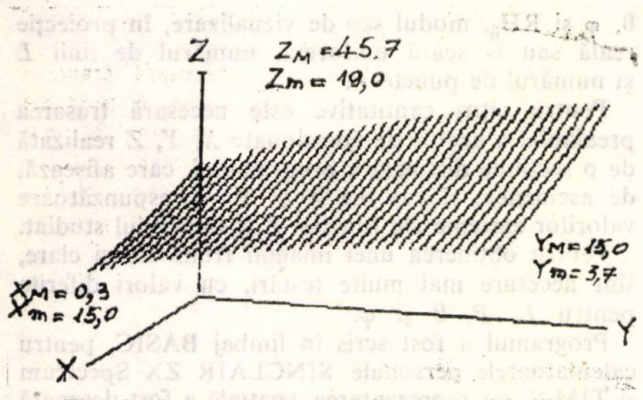


Fig. 3. Reprezentarea spațială a ecuației (3):
$L = 37$, $P = 37$, $\theta = 15°$, $\varphi = 45°$

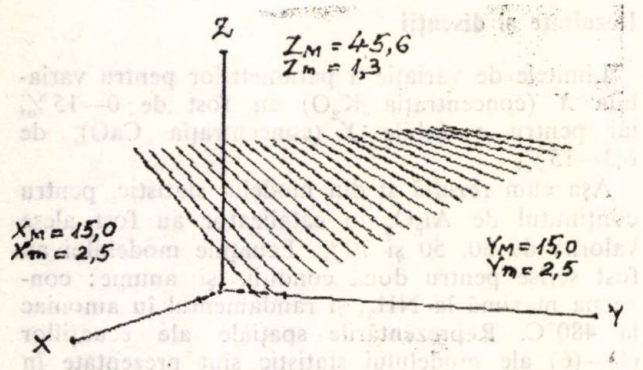


Fig. 4. Reprezentarea spațială a ecuației (4)
$L = 23$, $P = 23$, $\theta = 22{,}20765°$, $\varphi = 35{,}26439°$

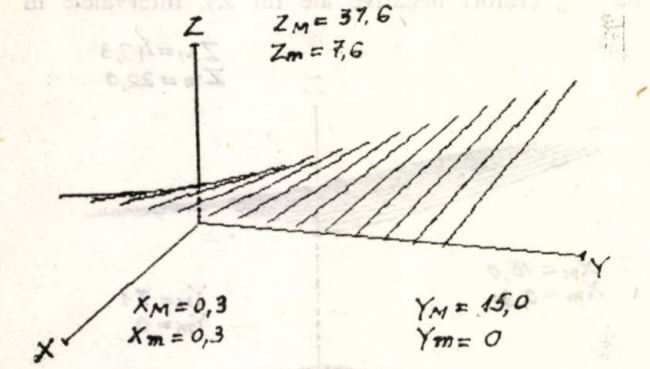


Fig. 5. Reprezentarea spațială a ecuației (5):
$L = 13$, $P = 13$, $\theta = 20°$, $\varphi = 60°$

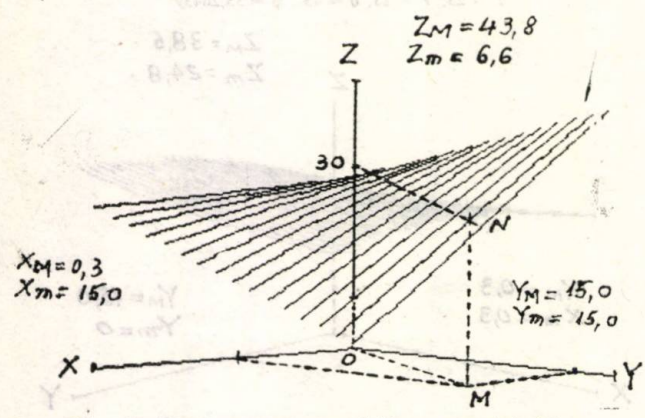


Fig. 6. Reprezentarea spațială a ecuației (6):
$L = 15$, $P = 15$, $\theta = 45°$, $\varphi = 35{,}26439°$

care s-a reprezentat grafic această ecuație au fost $X = 2{,}5—15\%$ și $Y = 2{,}5—15\%$. Analiza reprezentărilor spațiale obținute permite aprecierea globală a influenței celor trei factori analizați, respectiv conținutul de Al_2O_3 în catalizator și concentrațiile promotorilor K_2O și CaO.

O primă observație constă în faptul că la valori medii ale conținutului de Al_2O_3, randamentul maxim în amoniac, în domeniul studiat, are valorile cele mai mici.

Pentru randament maxim în NH_3, mai bine se comportă catalizatorii cu conținut ridicat de Al_2O_3, în timp ce activitatea maximă la temperatura de 480°C prezintă catalizatorii cu conținut mai mic de Al_2O_3.

Influența conținutului de promotori K_2O și CaO are, în general, un caracter compensator și anume pentru obținerea de compoziții active, la reducerea conținutului de K_2O, este necesar să se mărească conținutul de CaO. Relațiile nu sînt de proporționalitate, astfel că rezultă curbe spațiale complicate.

Curbele spațiale obținute permit, de asemenea, citiri cantitative ale randamentului în NH_3, pentru orice valori ale variabilelor.

Modul în care se fac aceste citiri este arătat în figura 6.

Conform principiilor de realizare a programului și de definire a axelor de coordonate, calculatorul trasează axa Z în limitele valorilor extreme ale funcției pentru intervalul studiat. Sistemul de axe de coordonate se completează prin prelungirea axei Z, pînă la intersecția cu axele X și Y (liniile punctate din figurile 1—6). Axa X se împarte într-un număr de segmente egal cu numărul de puncte P ales, iar axa Y într-un număr de segmente egal cu numărul de linii L.

Din punctele care reprezintă valorile X și Y, în care se urmărește să se determine valoarea funcției Z, 8, respectiv 14%, (în exemplul din fig. 6), se duc paralele la axele X și Y și se determină punctul lor de intersecție M. Din punctul M se duce o paralelă cu axa Z, pînă la intersecția în punctul N, cu suprafața care reprezintă funcția definită de linia corespunzătoare, respectiv 14. Paralela din N cu dreapta OM va intersecta axa Z la valoarea căutată a funcției Z, care se determină prin interpolare, între limitele sale minime și maxime.

În acest fel, diagrama spațială, construită de calculator permite determinarea valorilor funcției Z pentru orice pereche de valori X, Y, în intervalul studiat de variație a parametrilor.

Valorile optime stabilite pentru conversia la NH_3 de 42%, raportate la numărul de centri activi, sînt de 4—5 ori mai mari comparativ cu catalizatorul industrial.

Concluzii

S-a realizat un program de reprezentare spaţială a ecuaţiilor de tip $Z = f(X, Y)$, care rezultă din rezolvarea modelelor statistice ale studiilor de parametri pentru cercetările din domeniul preparării catalizatorilor.

Graficele obţinute reprezintă în mod intuitiv influenţa parametrilor de lucru asupra procesului studiat.

Se prezintă, de asemenea, modul în care graficele obţinute se utilizează pentru obţinerea de date cantitative.

Metoda descrisă poate fi utilizată în toate cazurile în care parametrii unei tehnologii se studiază statistic, prin programarea experienţelor.

Bibliografie

1. MITTASCH, A., D.R.P., nr. 254437, 1910.
2. ALTENBURG, K., BOSCH, H. şi VAN OMMEN, J. G., Gellings P.J., J. Catal. **66**, 1980, p. 326.
3. PENNOCH, G. M., FLOWER, H. M. şi ANDREW, S.P.S., J. Catal., **103**, 1987, p. 1.
4. STRONGIN, D. R., BANE, S. R. şi SOMORJAI, G.A., J. Catal., **103**, 1987, p. 289.
5. TAYLOR, D. W., SMITH, P. J., DOWDEN, D. A., KEMBALL, C. şi WHAN, D. A., Applied Catalysis, **3**, 1982, p. 161.
6. PASSARIELLO, A. (Ammonia Casale S. A.). Brevet Anglia nr. 2042921 A, 1980.
7. OZAKI, A., AIKA, K. şi HORI, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1971, p. 3 216.
8. LEWIS, D. C., Brevet S.U.A., nr. 4325931, 1982.
9. POP, G., MUSCA, G., POPA, O, POP, E., SARĂU, A., GANEA, R., TOMI, P., BÎRJEGA, R., BLEJOIU, A., MIU, I. şi MILEA L. Brevet RO., nr. 135808, 1988.
10. NEWMAN, J. şi SPROULL, K. „Principles of Interactive Computer Graphies", Mc. Graw Hill, New York, 1979.
11. HARRINGTON, S. „Computer Graphics — A programming approach", Mc. Graw Hill, New York, 1983.
12. DONY, R., „Graphisme Scientifique sur Microordinateur de la 2e à la 3e dimension", Masson, Paris—New York—Barcelona—Milan—Mexico—Sao Paulo, 1986.

Intrat în redacţie: 5.VI.1989

SOCIETATEA DE CHIMIE DIN ROMÂNIA

Societatea de Chimie din România, înfiinţată la 27 ianuarie 1919, ca urmare a reîntregirii României după primul război mondial, a fost activă în viaţa ştiinţifică din ţara noastră pînă la sfîrşitul celui de-al doilea război mondial. Cu toate că societatea îşi cîştigase o binemeritată autoritate atît în ţară, cît şi în străinătate, încercările ulterioare de a relua activitatea societăţii au fost întîmpinate cu ostilitate şi neînţelegere de cei care ar fi trebuit să sprijine această iniţiativă.

După o lungă perioadă de timp, ca urmare a iniţiativei unui comitet îndrumat de acad. prof. Cristofor I. Simionescu, se propune reînfiinţarea Societăţii de Chimie din România cu personalitate juridică, care să fie o organizaţie profesională, apolitică, neguvernamentală şi nelucrativă a chimiştilor şi inginerilor chimişti, a cercetătorilor, proiectanţilor, cadrelor didactice superioare şi medii, a specialiştilor de înaltă calificare din industria chimică şi petrochimică, precum şi a altor persoane cu preocupări conexe sau înrudite.

Obiectivele societăţii constau din:

1) promovarea prin toate mijloacele posibile a colaborării dintre chimiştii din România, indiferent de domeniul în care îşi desfăşoară activitatea;

2) studiul tematicilor de importanţă naţională atît din domeniul chimiei pure, cît şi din cel al chimiei aplicate, care necesită standardizări, normalizări sau tipizări, codificări, noi nomenclaturi sau stabilirea unor noi reguli;

3) colaborarea în măsura posibilităţilor cu alte organizaţii similare din ţară şi străinătate şi în primul rînd cu Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată (IUPC);

4) contribuţia, prin factori de răspundere, la propăşirea chimiei pure şi aplicate în România.

Pentru o informare rapidă şi eficientă a membrilor săi, societatea va edita un Buletin informativ, al cărui cost şi expediţie vor fi incluse în cotizaţia anuală. Noii membri vor achita o taxă de înscriere şi cotizaţia anuală. Pot deveni membri ai societăţii şi studenţi, elevi sau cetăţeni străini rezidenţi. Organul suprem de conducere a societăţii este Adunarea generală, care va avea loc bilunar.

Societatea de Chimie din România (SCR) va alege membri de onoare din rîndurile oamenilor de ştiinţă din ţară şi străinătate care au realizat lucrări deosebite în domeniul chimiei.

Pentru a se crea o similitudine cu alte societăţi naţionale sau organisme internaţionale (IUPAC), în cadrul societăţii vor fi organizate secţiuni de specialitate pe domeniile importante ale chimiei. În acest sens se propun: secţiunea de chimie fizică, secţiunea de chimie anorganică, secţiunea de chimie organică, secţiunea de chimia macromoleculelor, secţiunea de chimie analitică, secţiunea de chimie industrială şi secţiunea de chimie medicală.

În afara acestor secţiuni, societatea îşi va desfăşura activitatea şi în cadrul a mai multor comisii de specialitate.

Persoanele care doresc să devină membri ai Societăţii de Chimie din România sînt rugate să solicite relaţii suplimentare la adresa:

Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" Aleea Grigore Ghica-Vodă nr. 42 A. Telefon: (981)—41901 (981)—40413 sau 44909 int. 34; 6600, Iaşi, Telex 22366 p.poni r

Vă rugăm să comunicaţi colegilor Dvs., precum şi celor interesaţi aceste amănunte. Vă mulţumim anticipat.

COMITETUL DE INIŢIATIVĂ

PAUL BALAURE
GEORGETA POPESCU

Membrane în procesele de separare

III. Pervaporația

C.Z.: 661.1893.12

Lucrarea reprezintă o prelucrare a datelor de literatură referitoare la procesul de pervaporație, trecîndu-se în revistă principalele caracteristici ale procesului. Sînt descrise etapele procesului, insistîndu-se asupra mecanismului de transport și interacțiunilor dintre lichidul permeant și materialul polimeric, factori determinanți pentru separarea amestecurilor lichide. Se prezintă ecuațiile ce descriu fluxul și profilul de concentrație intramembranar în cazul pervaporației în vid a unui lichid pur. Este evidențiată influența presiunii în fază de vapori, a temperaturii, naturii lichidului permeant și materialului polimeric asupra fluxului și selectivității în pervaporația unui amestec lichid bicomponent. În final sînt enumerate principalele domenii de aplicare și tipurile de membrane folosite în procesul de pervaporație.

The literature data regarding the pervaporation are discussed and the main characteristics of the process are reviewed. The process steps are described laying stress on the interaction between the permeant liquid and the polymeric material, main factors in the separation of liquid mixtures. The flow describing equation and the valves of the intermembrane concentration for the air-free pervaporation of a pure liquid are presented. The influence of the pressure in vapour phase, of the temperature of the permeant liquid nature and of the polymeric material on the flow and selectivity in the pervaporation of a two-component liquid mixture is presented. Finally, the main application domains and the types of membranes used in the pervaporation process are specified.

Даётся обработка литературных данных по процессу первапорации с обзором основных характеристик этого процесса. Описаны стадии процесса, причём особое внимание уделяется механизму переноса и взаимодействию проникающей жидкости с полимерным материалом, являющимся определяющим фактором при разделении жидких смесей. Приводятся уравнения описывающие течение и профиль внутримембранной концентрации для случая первапорации чистой жидкости в вакууме. Подчёркивается влияние давления в паровой фазе, температуры, природы проникающей жидкости и полимерного материала на течение и избирательность при первапорации двухкомпонентной жидкой смеси. В заключение перечислены основные области применения и типы мембран, используемых в процессе первапорации.

Pervaporația reprezintă una dintre tehnicile de separare prin membrane care s-a dezvoltat cu succes în ultimii ani. Termenul de pervaporație este folosit, în general, pentru a desemna procesul care permite separarea unui amestec lichid adus în contact cu o față a unei membrane permselective dense, la trecerea sa prin această membrană, produsul permeat fiind îndepărtat de pe fața opusă a membranei în fază de vapori. Principala diferență dintre pervaporație și alte tehnici de separare prin membrane o reprezintă, deci, faptul că permeantul suferă o transformare de fază, din fază lichidă în fază de vapori. Vaporizarea parțială a amestecului lichid de separat, adus în contact cu o față a membranei și circulat prin filmul permselectiv, se face fie prin menținerea feței opuse a membranei sub presiune joasă prin pompare continuă — *pervaporația în vid*, fie prin îndepărtarea permeatului de pe această față a membranei prin antrenare cu un curent de gaz — *pervaporația prin antrenare cu gaz*. Permeatul este apoi condensat într-un recipient răcit (fig. 1).

Ing. PAUL BALAURE, Academia Română. Centrul de Chimie Organică. Dr. chim. GEORGETA POPESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

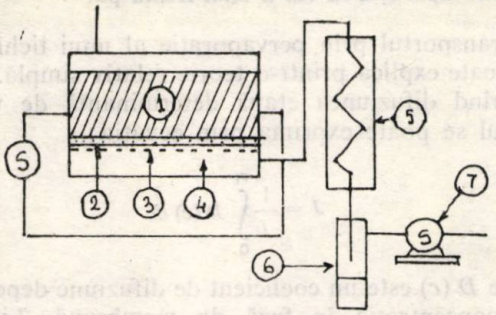


Fig. 1. Schema de principiu a pervaporației în vid:
1—Amestecul lichid de alimentare; *2*—membrană neporoasă permselectivă; *3*—suport metalic sinterizat; *4*—permeat (amestec de vapori *A*—*B*; *5*—condensator; *6*—recipient pentru captarea permeatului; *7*—pompă de vid.

Acțiunea separatoare a membranei se bazează pe interacțiunile dintre membrană și fluidul permeant [1]. De aceea, compoziția permeatului este determinată în principal de afinitățile relative ale componentelor amestecului de separat pentru bariera selectivă și de mobilitățile lor inegale în interiorul membranei. Ca o consecință, compoziția permeatului poate fi foarte diferită de aceea a vaporilor rezultați în urma stabilirii echilibrului lichid—vapori. O alegere potrivită a filmului polimeric poate avea ca rezultat transportul preferențial al componentului mai puțin volatil din amestecul de alimentare și amestecurile azeotrope pot fi ușor separate. Pentru exemplificare, în figura 2 se prezintă o comparație între separarea amestecului apă—etanol prin distilare la presiune atmosferică și prin pervaporație printr-un film omogen, dens, de poliacrilonitril [2]. Prin urmare, pervaporația reprezintă o tehnică de separare avantajoasă care se poate folosi cu succes în următoarele cazuri: la separarea amestecurilor azeotrope, la separarea amestecurilor de lichide cu puncte de fierbere apropiate și solubilități asemănătoare în solvenți, la separarea substanțelor izomere, la separarea amestecurilor de substanțe organice (hidrocarburi, alcooli, acizi etc.), la separarea poluanților apei.

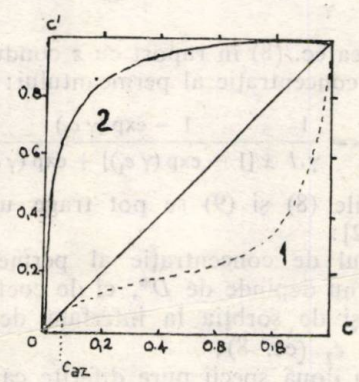


Fig. 2. Comparație între separarea amestecului etanol-apă prin distilare la presiune atmosferică (1) și prin pervaporație (2) printr-un film omogen, dens, de poliacrilonitril; c' — fracția de masă a apei în permeat (distilat) c — fracția de masă a apei în amestecul lichid de separat.

I. Caracteristicile procesului de pervaporație

Procesul de pervaporație are loc în trei etape succesive:

a. La interfața de intrare a membranei se produce sorbția selectivă a componenților amestecului de alimentare în filmul polimeric, rezultînd gonflarea membranei; fenomenul depinde de solubilitatea speciilor permeante în polimer. Filmul astfel gonflat poate fi tratat ca un sistem ternar: membrană—component A—component B. Dacă nu există rezistențe interfacile deosebite care să se opună acestui transfer de masă, se poate considera că la interfața de intrare a membranei se stabilește un echilibru, cînd procesul de transport a atins regimul său staționar. Acest echilibru se poate exprima prin relații de tipul:

$$(C_A)_1 = k_A c_A; \quad (C_B)_1 = k_B c_B \tag{1}$$

unde:

$(C_A)_1$ și $(C_B)_1$ reprezintă concentrațiile componenților A și, respectiv, B în faza de membrană, la interfața de intrare;

c_A și c_B — concentrațiile componenților A și B în faza lichidă;

k_A și k_B — coeficienții de repartiție a lui A și B între membrana gonflată și lichidul examinat.

b. Difuziunea sau curgerea selectivă prin bariera polimerică gonflată: componenții A și B migrează prin filmul polimeric gonflat, în raport cu difuzivitățile lor locale D_A și D_B și cu profilele de concentrație. Considerînd că D_A și D_B depind în fiecare punct din interiorul membranei de compoziția locală a sistemului ternar M—A—B, viteza individuală de permeație a lui A (considerat permeantul mai rapid), în condiții staționare, se poate exprima prin următoarea formă a legii I a lui Fick:

$$J_A = \frac{1}{l} \int_{(C_A)_2}^{(C_A)_1} D_A (C_A, C_B)\, dc \tag{2}$$

unde:

$(C_A)_2$ reprezintă concentrația lui A în faza de membrană la interfața de ieșire a membranei;

$D_A (C_A, C_B)$ — coeficientul de difuziune al lui A în interiorul filmului gonflat într-un punct unde concentrațiile lui A și B sînt C_A, respectiv C_B;

l — grosimea membranei cînd se atinge regimul staționar de transport.

c. Vaporizarea sau desorbția permeatului la interfața de ieșire a filmului polimeric; în cazul pervaporației în vid, permeatul este rapid îndepărtat de pe interfața de ieșire a membranei, prin pompare continuă. De aceea, desorbția nu poate fi tratată

ca un echilibru termodinamic, fiind mult mai rapidă decît difuziunea prin membrană, care este etapa determinantă de viteză.

Din analiza făcută se observă că pervaporaţia este în principiu similară proceselor de extracţie lichid—lichid sau de distilare extractivă. Diferenţa principală între tehnica de separare prin pervaporaţie şi aceste ultime procese constă în faptul că extracţia şi eliminarea lichidului decurg concurent pe feţele opuse ale membranei, întreţinînd astfel forţa motoare (diferenţa de potenţial chimic) pentru transportul de masă în condiţii staţionare. Cu alte cuvinte, filmul permselectiv acţionează ca „cel de-al treilea component" imobilizat, care este regenerat continuu in situ.

O caracteristică a procesului de pervaporaţie este faptul că implică o multitudine de gradienţi. Cînd o membrană omogenă acţionează într-un pervaporator, ea devine spontan asimetrică, deoarece stratul de la interfaţa de intrare a filmului este gonflat, în timp ce stratul opus de la interfaţa de ieşire, care este menţinut sub o presiune scăzută, este practic „uscat", datorită îndepărtării rapide a permeatului prin pompare continuă. Prin urmare, în interiorul barierei selective apare un *gradient puternic de gonflare*.

Un alt gradient ce intervine este *gradientul de temperatură*. Vaporizarea care are loc la interfaţa de ieşire a membranei conduce la o răcire locală, fapt care induce un gradient termic în interiorul filmului (cîteva grade). Intensitatea acestui efect depinde de viteza de transport al permeantului şi de compoziţia sa, de proprietăţile termice ale componenţilor *A* şi *B* (căldură latentă de vaporizare, capacitate calorică), precum şi de condiţiile experimentale de lucru.

Între cele două jumătăţi opuse ale celulei de pervaporaţie intervine, evident, şi un *gradient de presiune*. Acesta influenţează viteza de transport şi selectivitatea, prin modul în care se produce desorbţia permeantului la interfaţa de ieşire a membranei.

Caracterizarea unei membrane de pervaporaţie se face prin intermediul a doi parametri: *fluxul total* (exprimat uzual în $l/m^2 \cdot h$)) şi *selectivitatea membranei*, cei doi parametri fiind influenţaţi de mărimea gonflării filmului şi variind, în general, în sensuri contrare. Selectivitatea se exprimă cu ajutorul a doi coeficienţi definiţi ca: β (factorul de îmbogăţire) şi α (factorul de separare):

$$\beta = \frac{c'}{c}\ ; \quad \alpha = \frac{\frac{c'}{1-c'}}{\frac{c}{1-c}} = \frac{c'}{c}\,\frac{1-c}{1-c'} \tag{3}$$

unde:

c' reprezintă fracţia de masă a componentului care difuzează mai rapid în permeat;

c — fracţia de masă a aceluiaşi component în alimentare.

Coeficientul α, denumit *factor de separare*, este semnificativ, deoarece presupune o valoare infinită pentru o membrană perfect selectivă ($c' = 1$).

II. Pervaporaţia în vid a unui lichid pur

Transportul prin pervaporaţie al unui lichid pur se poate explica printr-o teorie relativ simplă. Considerînd difuziunea etapă determinantă de viteză, fluxul se poate exprima prin ecuaţia:

$$J = \frac{1}{l}\int_0^{c_1} D(c)\,dc \tag{4}$$

unde $D(c)$ este un coeficient de difuziune dependent de concentraţia în fază de membrană. Lichidul permeant exercită o acţiune de plastifiere asupra filmului polimeric, desfăcînd microstructura acestuia şi mărind implicit difuzivitatea şi viteza de permeaţie. Intensitatea acestei acţiuni de plastifiere se exprimă în forma dependenţei $D(c)$ prin intermediul coeficientului γ [3]:

$$D(c) = D^* \exp(\gamma c) \tag{5}$$

unde:

γ şi D^* reprezintă caracteristici pentru un sistem polimer-permeant dat;

D^* — valoarea-limită a lui D, obţinută prin extrapolare la concentraţie zero a permeantului.

Considerînd un regim de transport staţionar şi integrînd, se obţine pentru flux expresia:

$$J = \frac{D^*}{\gamma l}\left[\exp(\gamma c_1) - 1\right] \tag{6}$$

c_1 avînd semnificaţia din ecuaţia 1.

Dacă se notează cu z distanţa de la interfaţa membrană/lichid de alimentare şi cu $x = z/l$, distanţa relativă corespunzătoare, se poate scrie relaţia:

$$-J = D^* \exp(\gamma c)\frac{dc}{dz} = \frac{D^*}{l}\exp(\gamma c)\frac{dc}{dx} \tag{7}$$

Integrînd pentru regimul staţionar de transport şi cu condiţiile la limită ($c = c_1$ la $x = 0$ $c = 0$ la $x = 1$), se obţine profilul de concentraţie:

$$c = \frac{1}{\gamma}\ln\{x\left[1 - \exp(\gamma c_1)\right] + \exp(\gamma c_1)\} \tag{8}$$

Diferenţierea ec. (8) în raport cu z conduce la gradientul de concentraţie al permeantului:

$$\frac{dc}{dz} = \frac{1}{\gamma \cdot l}\,\frac{1 - \exp(\gamma c_1)}{x\left[1 - \exp(\gamma c_1)\right] + \exp(\gamma c_1)} \tag{9}$$

Din ecuaţiile (8) şi (9) se pot trage următoarele concluzii [2]:

a) profilul de concentraţie al permeantului în membrană nu depinde de D^*, ci de coeficientul de plastifiere şi de sorbţia la interfaţa de intrare a membranei c_1 (ec. 8);

b) pentru două specii pure diferite care exercită o acţiune de plastifiere asemănătoare, profilul lor de concentraţie intramembranar va fi în principal determinat de sorbţiile c_1 respective, aşa cum se arată în figura 3 pentru etanol (*B*) şi apă (*A*);

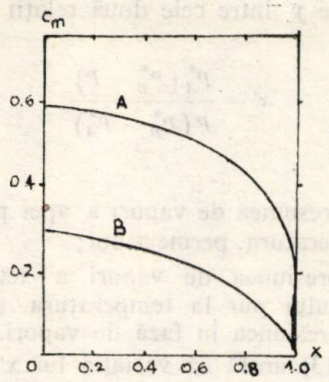


Fig. 3. Pervaporația în vid a lichidelor pure. Profilul de concentrație c_m a speciilor A și B, inegal sorbite, calculat pentru aceeași valoare a coeficientului de plastifiere γ ($\gamma = 10$).

c) pentru mai multe specii diferite, prezentînd sorbții c_i echivalente interfața de intrare, coeficientul de plastifiere va determina profilul de concentrație. γ poate varia în limite largi (de la 2 la 90) (fig. 4);

d) în stratul subțire și „uscat" din vecinătatea feței de ieșire a membranei, difuzivitatea permeantului se apropie de valoarea-limită D^*, care este determinată specific de natura fiecărui sistem polimer—permeant. Măsurători de cinetică a sorbției au arătat că valoarea D^* este de aproximativ 100 de ori mai mare pentru apă decît pentru etanol, în cazul unei membrane hidrofile (de exemplu alcool polivinilic), ceea ce a sugerat că acest strat „uscat" este în principal responsabil pentru selectivitatea transportului prin pervaporație.

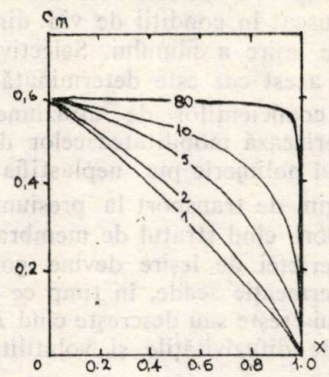


Fig. 4. Pervaporația în vid a unui lichid pur. Profilul de concentrație intramembranar c_m pentru diferite valori ale coeficientului de plastifiere γ.

III. Pervaporația în vid a unui amestec lichid bicomponent

Cel mai simplu caz de permeație a unui amestec lichid — *permeația ideală* — este cel în care sorbția și permeația unei specii nu le influențează pe cele ale celorlalte specii. Acest caz ideal este, însă, departe de permeația amestecurilor reale, datorită posibilității de modificare a microstructurii filmului polimeric de către permeanții lichizi (de exemplu plastifierea și redistribuirea mărimii cristalitelor în film), precum și datorită interacțiunii reciproce dintre permeanții lichizi prin interiorul filmului.

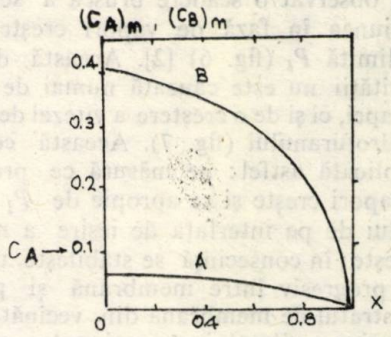


Fig. 5. Pervaporația în vid a amestecului etanol-apă ($c = 0{,}1$) printr-un film omogen de alcool polivinilic ($T = 25°C$).

Difuzivitățile ambelor specii permeante A și B depind de compoziția locală a materialului polimeric gonflat. În general, au fost utilizate relații de dependență lineară [4]:

$$D_A = D_A^* (\gamma_{AA} c_A + \gamma_{AB} c_B)$$

$$D_B = D_B^* (\gamma_{BA} c_A + \gamma_{BB} c_B) \qquad (10)$$

unde coeficienții γ cuantifică acțiunea de plastifiere a fiecărui permeant favorizînd propria lui difuziune (γ_{AA}, γ_{BB}) sau pe cea a celuilalt permeant γ_{AB}, γ_{BA}).

Există și alte metode descrise în literatură pentru determinarea fluxurilor J_A și J_B, dar se poate afirma că transportul prin pervaporație al unui amestec lichid nu a fost încă elucidat cantitativ [5].

Datorită schimbărilor structurale în polimer cauzate de lichidul permeant precum și a interacțiunilor reciproce dintre moleculele permeanților, sorbția vitezele de permeație și gradele de separare sînt diferite în cazul amestecurilor reale față de cele ideale. În unele cazuri, sorbția speciilor mai puțin solubile este intensificată de o specie mai solubilă, iar sorbția totală a amestecului o întrece pe cea a celor mai solubile specii pure.

În figura 5 se prezintă profilul de concentrație intramembranar printr-o membrană hidrofilă de alcool polivinilic pentru un amestec apă (A) — etanol (B), în care fracția de masă a apei este $c = 0{,}1$ [2]. Se observă că în timp ce sorbția apei la interfața de intrare a filmului rămîne nemodificată, sorbția etanolului crește (fig. 3). Deși concentrația intramembranară a etanolului este mult mai mare decît a apei, rezistența inegală opusă de stratul „uscat" dinspre interfața de ieșire a membranei la transportul celor doi permeanți conduce la obținerea unui permeat foarte mult îmbogățit în apă ($c' = 0{,}91$). Cu alte cuvinte, parametrii determinanți pentru selectivitatea pervaporației în vid sînt difuzivitățile-limită D_A^* și D_B^* ale apei și etanolului în alcool polivinilic pur.

1. *Influența presiunii în fază de vapori asupra transportului prin pervaporație*

Efectuînd o serie de experiențe de pervaporație cu o membrană celulozică (CUPROPHAN 200 PM) și amestecuri de alimentare apă (A) — tetrahidrofuran (B) de diferite compoziții, N e e l și colabo-

ratorii au observat o scădere bruscă a selectivității cînd presiunea în fază de vapori crește peste o anumită limită P_l (fig. 6) [2]. Această descreștere a selectivității nu este cauzată numai de o scădere a fluxului apei, ci și de o creștere a vitezei de transport al tetrahidrofuranului (fig. 7). Această comportare a fost explicată astfel: pe măsură ce presiunea în faza de vapori crește și se apropie de P_l desorbția permeatului de pe interfața de ieșire a membranei se încetinește; în consecință se stabilește un pseudo-echilibru progresiv între membrană și permeat și ca atare stratul de membrană din vecinătatea interfeței de ieșire a filmului nu mai este „uscat" iar bariera polimerică este în întregime gonflată. De aceea ambii componenți pot să difuzeze cu ușurință prin membrană și etapa determinantă de viteză este desorbția.

Notînd cu x' fracția molară a apei în permeat și cu y fracția molară a apei în amestecul lichid ce se va forma la punctul de condensare a permeatului și presupunînd că legea lui Raoult este aplicabilă se pot scrie relațiile:

$$P = yP_A^* + (1-y)\,P_B^* = P_B^* - y\left(P_B^* - P_A^*\right) \qquad (11)$$

$$\frac{x'}{1-x'} = \frac{y}{1-y} \cdot \frac{P_A^*}{P_B^*} \qquad (12)$$

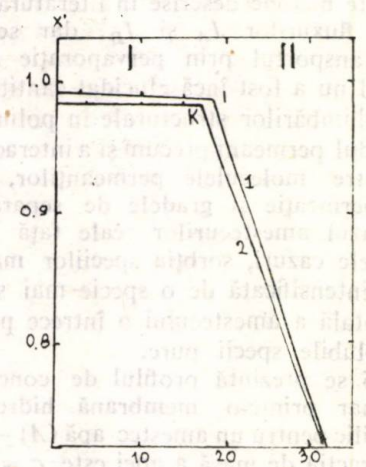


Fig. 6. Pervaporația amestecurilor tetrahidrofuran-apă printr-o membrană Cuprophan. Influența presiunii în fază de vapori (milibari) asupra conținutului de apă al permeatului (x').

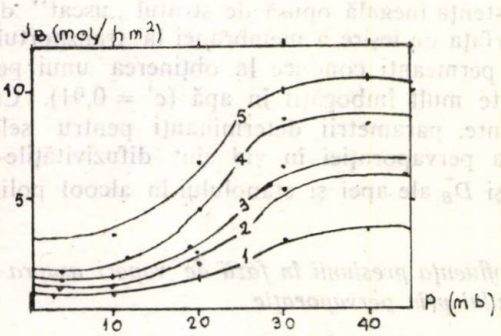


Fig. 7. Pervaporația amestecurilor tetrahidrofuran-apă printr-o membrană Cuprophan. Influența presiunii în fază de vapori P asupra vitezei molare de permeație a tetrahidrofuranului J_B.

Eliminîndu-se y între cele două relații rezultă:

$$x' = \frac{P_A^*\left(P_B^* - P\right)}{P\left(P_B^* - P_A^*\right)} \qquad (13)$$

unde:

P_A^* este presiunea de vapori a apei pure la temperatura permeatului;

P_B^* — presiunea de vapori a tetrahidrofuranului pur la temperatura permeatului;

P — presiunea în fază de vapori.

Ecuația (13) arată că variația lui x' față de P este determinată de semnul diferenței $P_B^* - P_A^*$. Dacă componentul mai slab permeant este specia mai volatilă $\left(P_B^* - P_A^* > 0\right)$ x' descrește cînd P crește (exemplu pervaporația amestecului apă-tetrahidrofuran cînd membrana permselectivă este un film hidrofil) În situația inversă cînd componentul mai slab permeant B este specia mai puțin volatilă x' crește cînd P crește deci selectivitatea crește odată cu creșterea presiunii în fază de vapori. Pentru exemplificare se prezintă în figura 8 pervaporația amestecului n-hexan — n-heptan printr-un film omogen de polietilenă.

În concluzie în pervaporația unui amestec lichid binar A — B se deosebesc două regimuri diferite de transport și anume:

a) un regim de transport la presiuni mici în fază de vapori (în vid) cînd în interiorul barierei polimerice se instalează un puternic gradient de gonflare; cum difuzivitatea ambilor permeanți crește exponențial în raport cu gradul local de gonflare, rezistența la transportul lor este localizată în stratul de membrană uscat în condiții de vid din vecinătatea interfeței de ieșire a filmului. Selectivitatea transportului în acest caz este determinată de valorile-limită ale coeficienților de difuziune D_A^* și D_B^* care caracterizează mobilitatea celor doi permeanți în materialul polimeric pur neplastifiat;

b) un regim de transport la presiuni crescute în fază de vapori cînd stratul de membrană din vecinătatea interfeței de ieșire devine gonflat. Viteza totală de permeație scade, în timp ce selectivitatea transportului crește sau descrește cînd P se mărește depinzînd de difuzivitățile și volatilitățile relative

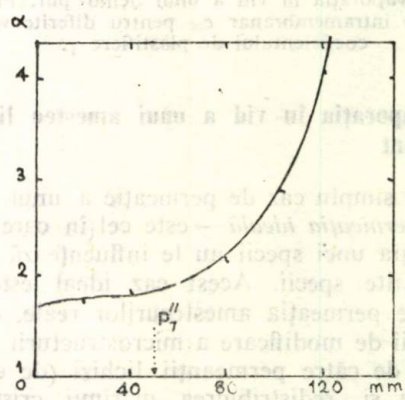


Fig. 8. Influența presiunii în fază de vapori P asupra selectivității pervaporației (α).

ale componenților amestecului de alimentare. În cazul în care fluxul și selectivitatea, parametri ce determină performanța procesului, variează în sensuri contrare, pervaporația trebuie condusă la o presiune optimă a permeatului.

2. *Efectul temperaturii asupra permeației, sorbției și separării în pervaporația unui amestec lichid binar A—B*

În multe cazuri, sorbția totală și viteza totală de permeație cresc odată cu temperatura (fig. 9 și 10) dar separarea se reduce (fig 11) [6]. În cazul sistemului apă — alcool izopropilic — celofan s-a observat o variație invers proporțională cu temperatura. Comportarea sistemului va depinde de influența temperaturii asupra vitezei de permeație a fiecărui component în parte.

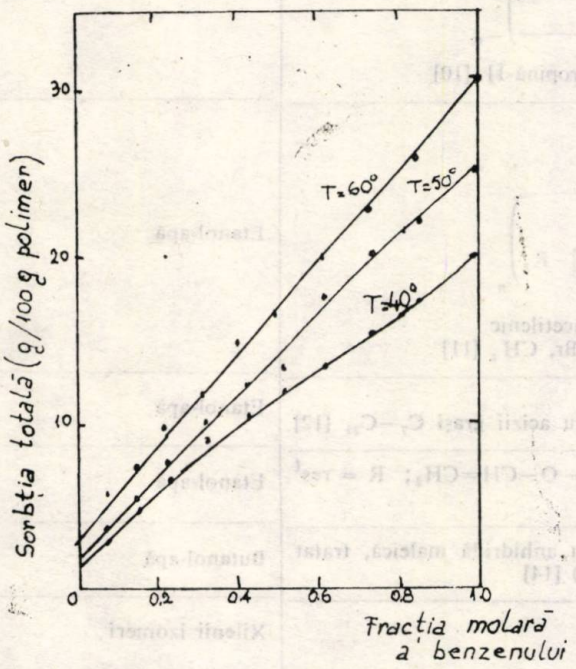


Fig. 9. Efectul temperaturii asupra sorbției totale a amestecurilor benzen—alcool izopropilic, în cazul unei membrane de polietilenă.

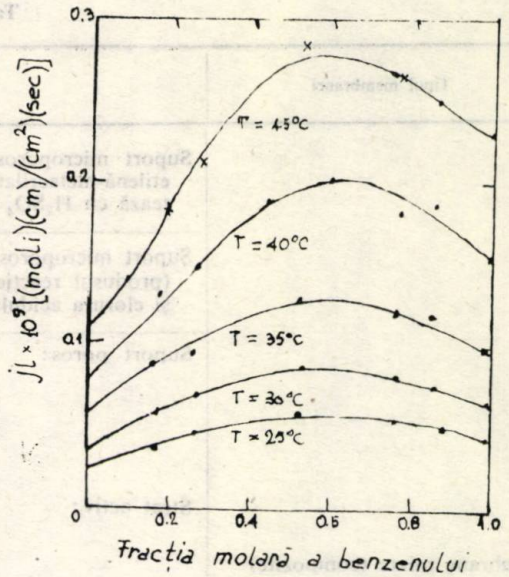


Fig. 10. Efectul temperaturii asupra vitezei de permeație a amestecurilor *n*-hexan — benzen printr-o membrană de polietilenă.

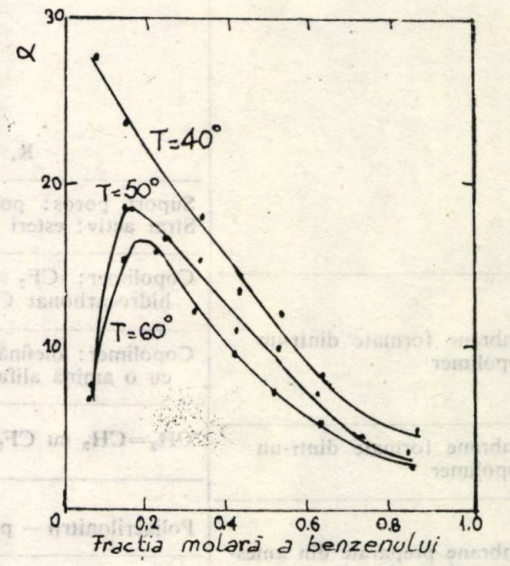


Fig. 11. Efectul temperaturii asupra separării amestecurilor benezen—alcool izopropilic printr-o membrană de polietilenă.

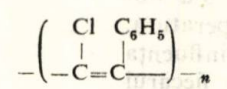
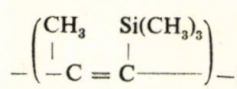
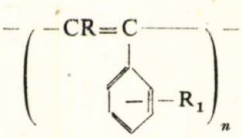
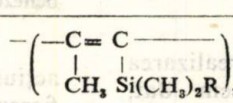
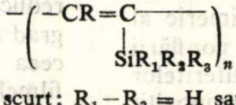
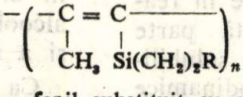
IV. Membrane folosite în procesul de pervaporație și aplicații

La alegerea unei membrane pentru realizarea separării prin pervaporație a unui sistem dat, trebuie să se țină seamă de interacțiunile dintre amestecul lichid de separat și membrana polimerică, interacțiuni care sînt determinate de natura lichidului permeant și natura materialului polimeric al membranei. Măsurătorile de mărime a gonflării și de solvatare efectuate prin contactul diferitelor filme polimerice cu amestecuri *A—B* de compoziții variate pot să conducă la informații prețioase pentru selectarea unei membrane potrivite în realizarea unei anumite separări. Pe de altă parte trebuie luați în considerare parametrii de solubilitate ce caracterizează proprietățile termodinamice ale fiecărui sistem ternar *M—A—B* [7]. Atingerea gradului de separare dorit depinde mult și de acțiunea plastifiantă a lichidului permeant. Plastifierea mărește difuzivitatea și, deci, fluxul, dar efectul nu este întotdeauna favorabil pentru separarea amestecurilor lichide, deoarece poate să reducă factorul de separare. Prin urmare, există un grad optim de plastifiere pentru scopurile practice, ceea ce are o importanță deosebită în prepararea filmelor polimerice.

Procesul de pervaporație a fost folosit cu succes în ultimii ani la separarea soluțiilor apoase de alcooli, acizi, la separarea amestecurilor azeotrope și a izomerilor (tabelul 1).

Ca proces modern de separare prin membrane, pervaporația se poate aplica în cazul reacțiilor chimice la echilibru, în scopul îndepărtării din

Tabelul 1

Tipul membranei	Compoziția chimică	Separarea realizată
Membrane mixte (compozite)	Suport microporos de polietilenă; strat activ: copolimer etilenă-metacrilat de metil. Membrana rezultată se tratează cu H_2SO_4 fumans [8]	Etanol-apă
	Suport microporos de polisulfonă; strat activ: epiamina I (produsul reacției dintre etilendiamină, poliepiclorhidrină și clorura acidului izoftalic, în soluție apoasă [9]	Etanol-apă
	Suport poros:  policlorfenil acetilenă Strat activ:  poli[1-trimetilsililpropină-1] [10]	Etanol-apă
	Suport poros: polisulfonă Strat activ:  polimer arilacetilenic R, R_1 = H, Cl, Br, CH_3 [11]	Etanol-apă
	Suport poros: polipropilenă Strat activ: esteri ai celulozei cu acizii grași C_7-C_{21} [12]	Etanol-apă
Membrane formate dintr-un copolimer	Copolimer: $CF_2=CF_2$ cu $R-O-CH=CH_2$; R = res^t hidrocarbonat C_2-C_{20} [13]	Etanol-apă
	Copolimer: olefină (C_6-C_{18}) cu anhidridă maleică, tratat cu o amină alifatică (C_6-C_{18}) [14]	Butanol-apă
Membrane formate dintr-un copolimer	$CH_2=CH_2$ cu $CF_2=CF_2$ [15]	Xilenii izomeri
Membrane preparate din amestecuri de polimeri	Poliacrilonitril — polivinilpirolidonă în dimetilformamidă[16]	Etanol-apă; tetrahidrofuran-apă
	Polisulfonă-polietilenglicol în N-metilpirolidonă:dimetilsulfoxid 1:1 [17]	Metanol-apă
Membrane din polimeri cu siliciu	 obținută din soluție de tetrahidrofuran; R = alchil C_1-C_4 [18]	Etanol-apă
	 R = H sau alchil scurt; R_1-R_3 = H sau radical hidrocarbonat C_2-C_8 [19]	Etanol-apă
	 R = alchil C_4-C_{20}, fenil substituit cu alchil C_1-C_{10} sau $[(CH_2)_nSi(CH_3)_2]_mCH_3$ $m,n = 1-6$ [20]	Etanol-apă

Tabelul 1 *(continuare)*

Membrane cu lanţuri glicozidice	Alginat de sodiu [21]	Etanol-apă
Membrane siliconice	$(SiMe_2ZSiMe_2O)n$ Z = grupă hidrocarbonată bivalentă (ex. $-CH_2-CH_2-$) [22]	Acid acetic-apă
	Membrane compuse din polimeri siliconici în amestec cu fosfinoxizi (ex. trioctilfosfinoxid) [23]	Acid acetic-apă
Membrane din siloxani	$-(-CH_2CR_1-)_m-$ $C_6H_4(CR_2R_3)_nSiR_4R_5XOSiR_6R_7R_8$ R_1 = H, halogen sau radical C_1-C_4 R_4, R_5 = alchil, fenil ne- sau substituit; $OASiR_9R_{10}R_{11}$ sau $SiR_{12}R_{13}R_{14}$ R_2, R_3, R_6-R_{14} = alchil, fenil ne- sau substituit; X, A = lanţuri de siloxan n = nr. întreg [24]	Etanol-apă
Membrane cu două straturi active compuse din polimeri hidrofili şi hidrofobi	Strat activ: polimetil siloxan (hidrofob) + strat activ: amestec alcool polivinilic-polivinilpirolidonă (hidrofil) [25]	Amestecuri azeotrope, lichide izomere sau cu pct. fierbere apropiate (ex. C_6H_6/MeOH; acetat de metil/MeOH
Alte tipuri de membrană	Membrane din polibutadienă în amestec cu amină terţiară (ex. trilaurilamină) [26]	Soluţii apoase de acizi org.

sistem a unuia dintre componenţi, deplasînd astfel echilibrul chimic în sensul dorit, De exemplu, în cazul reacţiei de esterificare dintre etanol şi acid acetic, dacă reactorul este prevăzut cu un sistem de îndepărtare a apei prin pervaporaţie, conţinutul în ester creşte de la 48 la 66% (procente de masă) [27]. De asemenea, în cazul esterificării aminoacizilor (de exemplu, glicină cu etanol), îndepărtînd apa prin pervaporaţie la 4 mm Hg, conversia în ester este de 98% [28].

Pervaporaţia are numeroase aplicaţii şi în biotehnologie. De exemplu, se poate realiza prin pervaporaţie evacuarea continuă a produsului util dintr-un bioreactor. Separarea produsului de suspensia de celule are loc într-un separator-ciclon. Celulele sînt dirijate spre periferie, în timp ce produsul care merge spre centru părăseşte bioreactorul, trecînd printr-o membrană de pervaporaţie [29]. O altă aplicaţie este separarea etanolului obţinut în urma procesului de fermentaţie alcoolică realizat de drojdii, utilizînd membrane microporoase hidrofobe de polipropilenă [30].

Aşa cum rezultă din datele înscrise în tabelul 1, cel mai frecvent este utilizată pervaporaţia la îndepărtarea apei din amestecurile azeotrope apă — etanol. Deşi cunoscută în stadiu de laborator de mai mult timp, această operaţie nu a putut fi aplicată industrial decît recent, datorită problemelor ridicate de funcţionarea unui modul de pervaporaţie în condiţii industriale, precum şi celor legate de obţinerea unor membrane care să prezinte o bună selectivitate stabilitate, şi fluxuri care să facă economică folosirea lor industrială. O instalaţie de pervaporaţie Lurgi a fost pusă în funcţiune în octombrie 1985 într-o uzină de celuloză şi obţine alcool prin fermentare (la Karlsruhe Maxau). Capacitatea instalaţiei este de 6 000 l etanol/zi. Pervaporatorul realizat de Lurgi reuneşte într-o singură unitate un sistem de elemente modulare plane, în care membranele sînt fixate în plăci de oţel inoxidabil, şi un condensator cu plăci care permite colectarea permeatului sub formă lichidă [31]. Configuraţia sa foarte compactă facilitează o eventuală înlocuire a membranelor şi, în acelaşi timp, prin reducerea traseelor fluxului de permeat gazos se reduc la minimum pierderile. [32]. Instalaţia de deshidratare a etanolului prin pervaporaţie este formată din trei pervaporatoare Lurgi (concentrarea are loc în trepte), între treptele de concentrare plasîndu-se schimbătoare de căldură pentru a compensa răcirea adiabatică produsă de vaporizarea parţială a amestecului de separat. Etanolul este concentrat de la circa 94 la 99,7%.

În paralel cu instalaţia de deshidratare prin pervaporaţie, la aceeaşi uzină funcţionează şi o instalaţie clasică de distilare azeotropică prin antrenare, de aceeaşi capacitate. Comparaţia între cele două tehnici de separare arată că pervaporaţia prezintă următoarele avantaje tehnice, economice şi ecologice [31]: simplitatea manevrei de reglare, fiabilitatea instalaţiei şi securitatea exploatării, separarea nu este afectată de variaţiile compoziţiei de alimentare, puritate ridicată a etanolului obţinut (nici o contaminare de către agentul de antrenare), cost energetic redus (consumul energetic se limitează la energia necesară evaporării apei care trebuie

extrasă şi condensării permeatului). În distilarea azeotropă prin antrenare trebuie evaporată atît o cantitate importantă de alcool, cît şi de agent de antrenare, adăugîndu-se la consumul energetic şi energia necesară condensării fracţiunilor astfel evaporate. Instalaţia de pervaporaţie ocupă un spaţiu redus şi nu poluează mediul, iar montarea modulelor este rapidă.

Din posibilităţile de utilizare şi avantajele prezentate, se poate trage concluzia că procesul de pervaporaţie reprezintă o tehnică eficientă cu aplicabilitate în viitor, în multiple domenii.

Bibliografie

1. KESTING, R., „Synthetic Polymeric Membranes", Mc. Graw Hill, New York, 1971, p. 8.
2. NEEL, J., „Fractionation of liquid mixtures by pervaporation.
3. LONG, R. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., **4**, 1965, p. 445.
4. RAUTENBACH, R., şi ALBRECHT R., J. Membr. Sci., **7**, 1980, p. 203.
5. MULDER M. H. V., FRANKEN A. C. M şi SMOLDERS C. A., J. Membrane Sci., **23**, 1985, p. 44.
6. HWANG S. T., şi KAMERMEYER K., „Membranes in Separations", VII, J. Wiley § Sons, New York, 1975, p. 114.
7. BARTON A.F.M., Chem. Rev., **75**, 1975, p. 731.
8. Asahi Chem, Ind, Co., Ltd, Brevet Japonia 59203610, 1984; C.A. **102**, 114808 z, 1985.
9. Agency of Ind. Sciences and Technology, Brevet Japonia 6097003, 1985; C.A., **103**, 197761 y, 1985.
10. Sanyo Chem. Ind. Ltd., Brevet Japonia 6078601, 1985; C.A., **103**, 179343 j, 1985.
11. Sanyo Chem. Ind. Ltd., Brevet Japonia 6097002, 1985; C.A. **103**, 179362 m, 1985.
12. KAWAGUCHI, T. şi TAHEYA, Y., Brevet Japonia 6125608, 1986 C.A., **105**, 25475 h, 1986.
13. Acency of Ind. Sciencies and technology, Brevet Japonia 6099305, 1985; C.A., **103**, 179356 r, 1985.
14. KAWAGUCHI, T. şi TAKEYA, Y., Brevet Japonia 6154205, 1986; C.A., **105**, 80247 k, 1986.
15. TAKEYA, Y., Brevet Japonia 61212525, 1986, C.A., **106**, 101855 v, 1987.
16. NGUYEN, Q. T., BLANC, L. L. şi NEEL, J., J. Membr. Sci. **22**, nr. 2–3, 1985, p. 245.
17. TUJI, Y. şi KIGOSHI, S., Brevet Japonia 61200804, 1986; C.A., **106**, 20377 p, 1987.
18. Sanyo. Chem. Ind., Ltd., Brevet Japonia 60132605, 1985; C.A., **104**, 169683 b, 1986.
19. NAGURA, S., TAKAMIZAWA, M. şi YAMAMOTO, A., Brevet Japonia 6178402, 1986; C.A., **105**, 173944 a, 1986.
20. FUSAOKA, Y. şi IMAZU, E., Brevet Japonia 61230705, 1986; C.A., **107**, 8440 s, 1987.
21. MOCHIZUKI, A., SATO, Y., OGAWARA, H. şi YAMASHITA, S., Brevet R.F.G. 3600333, 1986.
22. MOCHIZUKI, A., SATO, Y., OGAWARA, T. şi YAMASHITA, S., Brevet Japonia 61220703, 1986; C.A., **106**, 177716 w, 1987.
23. MOCHIZUKI, A., SATO, Y., OGAWARA, T. şi YAMASHITA, S., Brevet Japonia 61230704, 1986; C.A., **106**, 69263 n, 1987.
24. MATSUI, K., ISHIHARA, K., TOYIMA, R. şi NAGASE, Y., Brevet Japonia 61242603, 1986; C.A., **106**, 215104 c, 1987.
25. MOCHIZUKI, A., SATO, Y., OGAWARA, H. şi TANAKA, Y., Maku, **9**, nr. 5, 1984, p. 279; C.A. **103**, 93440 b, 1985.
26. MOCHIZUKI, A., SATO, Y., OGAWARA, T. şi YAMASHITA, S., Brevet Japonia 61204009, 1986; C.A., **106**, 20379 r, 1987.
27. PEARCE, G. K., Eur. Pat. Appl. EP 210055, 1987; C.A., **106**, 104346 r, 1987.
28. HIRATA, M., ISHIKAWA, K. şi NARUTO, S., Brevet Japonia 6296453, 1987; C.A., **107**, 80064 g, 1987.
29. CHMIEL, H., Brevet R.F.G. 3418414, 1985.
30. DAIGO, M., MATSUMOTO, K. şi OHYA, H., Maku, **10**, nr. 5, 1985, p. 305; C.A., **104**, 223497 j, 1986.
31. SANDER, U., „Application industrielle du procédé de pervaporation pour la deshydration de l'alcool", L'actualité chimique, avril–mai 1988.
32. ŞANDER, U., Brevet R.F.G. 3441 190A1, 1986

Intrat în redacţie: 26.III.1989

ANUNŢ

Privatizarea industriei înseamnă liberă iniţiativă, competitivitate, calitate a produselor pe piaţă şi în primul rînd supravieţuire.

Vor fi viabile şi vor rezista concurenţei numai acele întreprinderi care vor şti să-şi prezinte domeniul de activitate, produsele.

- Pentru a vă asigura succesul pe piaţă,
- Pentru informarea clienţilor interni şi externi,
- Pentru creşterea cifrei de afaceri,
- Pentru un progres constant,

„REVISTA DE CHIMIE" şi
revista **„MATERIALE PLASTICE"**

care se difuzează în peste 20 de ţări, vă stau la dispoziţie cu un serviciu competent de publicitate şi reclame în limba română şi în orice limbă de circulaţie internaţională.

Pentru relaţii suplimentare vă rugăm a vă adresa redacţiei:

Calea Plevnei 139, Sector 6
77131 Bucureşti—România
C.P. 12—202. Telex 10944 ichim
Telefon 37.25.93

Vă mulţumim pentru colaborare şi vă dorim succes în activitatea întreprinderii dvs.

RADU Z. TUDOSE
DAN POZDÎRCĂ
OMAR CHAHAL

Studii experimentale privind stocarea energiei termice

I. Medii de stocare la temperaturi moderate

C.Z.: 620.191?338.062.219.2

S-au studiat posibilităţile de utilizare a unor materiale pentru stocarea energiei termice prin schimbare de fază, care prezintă fenomenul de subrăcire, precum şi influenţa unor agenţi de nucleaţie asupra acestui fenomen.

The possibilities of using certain materials for the storage thermal energy by phase change, presenting the undercooling phenomenon, and the influence of nucleation agents on this phenomenon are studied.

Изучались возможности использования ряда материалов для хранения термической энергии за счёт обмена фаз при котором проявляется феномен переохлаждения, а также влияние на этот феномен некоторых агентов образования зародышей кристаллизации.

La ora actuală, cea mai mare parte a necesităţilor energetice sînt satisfăcute prin utilizarea combustibililor fosili, care prezintă avantajul unei bune stocări a energiei solare şi a unui transport facil şi fără pierderi, precum şi a unei densităţi de stocare foarte ridicate. Combustibilii fosili reprezintă surse epuizabile de energie, fapt pentru care se urmăreşte, pe de o parte, folosirea acestora cu un randament cît mai ridicat, iar pe de altă parte crearea de tehnologii pentru folosirea aşa-numitelor surse de energie alternativă: nucleară, eoliană, solară etc. Datorită caracterului intermitent al unora dintre aceste surse, ca şi faptului că, uneori, consumul este mai mic decît producţia de energie, o mare importanţă în folosirea lor raţională o are stocarea acestora sub diferite forme. Astfel, problema care se pune astăzi este de a obţine energie, indiferent din ce sursă şi sub ce formă, de a o converti, dacă e necesar, într-o formă potrivită pentru a fi stocată, apoi de a o reconverti, cu pierderi minime, într-o formă uzuală, atunci cînd trebuie folosită [1].

Energia este folosită sub o multitudine de forme, dar nu toate pot fi stocate ca atare. De aceea stocajul se poate face numai sub anumite forme de energie şi una dintre cele mai des utilizate este energia termică. Stocarea acesteia se poate face în trei moduri: sub formă de căldură sensibilă; sub formă de căldură latentă; sub alte forme, în special sub formă termochimică.

Dintre cele trei forme de stocare, cea mai des utilizată este stocarea sub formă de căldură latentă, datorită unei densităţi de stocare mult mai mari decît în cazul stocării prin căldură sensibilă, precum şi al unor cheltuieli de investiţie şi exploatare mult mai mici decît în cazul stocării termochimice chiar dacă aceasta prezintă o densitate de stocare mai mare.

Pentru stocarea prin căldură latentă se pot folosi diferite săruri hidratate sau substanţe organice, care trebuie să aibă proprietăţi adecvate, pentru a putea fi utilizate eficient [2—9]. Astfel, în primul rînd, aceste substanţe trebuie să prezinte o topire congruentă, în care transformarea de fază are loc între două faze cu aceeaşi compoziţie, ceea ce asigură o bună reversibilitate transformării. În cazul unei topiri incongruente, în care un solid trece într-un lichid cu compoziţie diferită, precum şi într-un nou solid, există riscul separării spontane a celor două faze, ceea ce duce la ireversibilitatea procesului. În al doilea rînd substanţa folosită nu trebuie să prezinte fenomenul de subrăcire, care constă într-o solidificare a fazei lichide la o temperatură mai mică decît temperatura teoretică de solidificare, ceea ce conduce la micşorarea forţei motrice a procesului de transfer de căldură şi a fluxului termic.

Proprietăţile materialelor de stocare sînt puse în evidenţă cu ajutorul curbelor de răcire, trasate în coordonate temperatură—timp, pentru mai multe cicluri de stocare. Prezenţa unor paliere pe aceste curbe relevă schimbul de căldură latentă la o temperatură constantă, a cărei valoare, dacă este egală cu temperatura teoretică de transformare de fază, indică o comportare adecvată; în schimb, o valoare a temperaturii palierului mai ridicată decît temperatura teoretică de transformare de fază indică o topire incongruentă cu formarea altui compus chimic decît cel ce trebuie obţinut în urma răcirii, iar o valoare mai scăzută evidenţiază prezenţa fenome-

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, ing. DAN POZDÎRCĂ şi ing. OMAR CHAHAL, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială.

nului de subrăcire. Absența palierelor este caracteristică unei subrăciri spontane.

Deoarece foarte multe substanțe prezintă fenomenul de subrăcire, pot fi folosite uneori și acestea, dacă se adaugă agenți de nucleație pentru formarea germenilor de solidificare [7, 9].

În lucrare sînt prezentate rezultatele experimentale și concluziile în legătură cu o serie de materiale de stocare ce prezintă fenomenul de subrăcire, prin urmărirea efectului unor agenți de nucleație asupra solidificării.

1. Partea experimentală

Au fost testate în laborator următoarele sisteme cu punct de topire variind între 30 și 120°C:

a) fosfat disodic dodecahidratat, $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$;
b) sulfat de sodiu decahidratat, $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ (sarea Glauber);
c) sulfat de sodiu decahidratat, cu diferiți agenți de nucleație:
   — borax 5, 10, 15% masice;
   — tiosulfat de sodiu pentahidratat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ 5%;
   — sulfat de magneziu heptahidratat, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ 5%;
   — sulfat de magneziu heptahidratat, în proporție stoichiometrică și cu 15% borax;
d) acetat de sodiu trihidratat, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$;
e) acetat de sodiu trihidratat, cu agenți de nucleație:
   — borax 5, 10, 15, 20, 30%;
   — bentonită 5, 10%;
   — β-naftol 1%;
   — β-naftol 1% + bentonită 1, 2, 3, 5, 10%;
   — sulfat de fier heptahidratat 5, 10, 15%;
   — clorură de magneziu, $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$ 10, 15, 20%;
   — acetat de zinc, $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2\ H_2O$ 5, 10%;
   — hidroxid de bariu, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 5, 10, 15%;
f) clorură de magneziu, $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$;
g) azotat de magneziu, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$;
h) azotat de magneziu cu borax 1, 3, 5%;
i) clorură de magneziu și azotat de magneziu în raport stoichiometric, cu agenți de nucleație:
   — borax 0,6, 1, 5%;
   — hidroxid de bariu 5%;

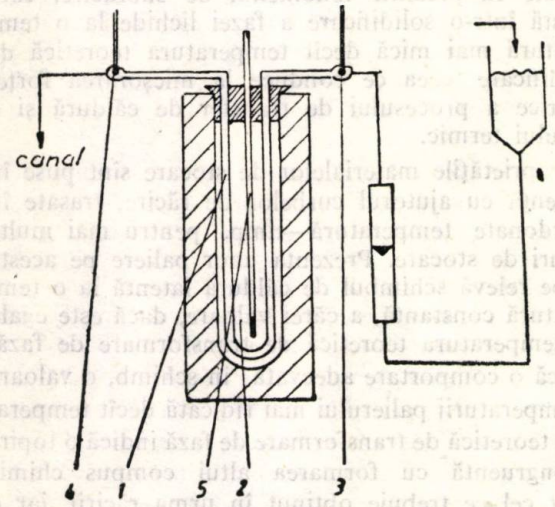


Fig. 1. Instalația experimentală.

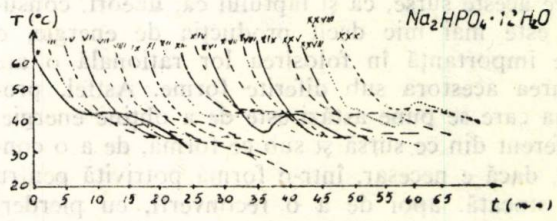
Testarea sistemelor enumerate s-a făcut cu o instalație de laborator, prezentată în figura 1, alcătuită dintr-un tub din oțel inoxidabil în formă de U (*1*), prin care circulă agentul de răcire (apă), și un recipient (*2*) în care se află mediul de stocare. Instalația este prevăzută cu trei termometre, care măsoară temperatura la intrare (*3*), la ieșire (*4*) și în recipient (*5*). Cu ajutorul instalației s-au trasat curbele de răcire, notînd temperaturile la cele trei termometre din minut în minut, pentru un debit constant al apei de răcire de 10 l/h. Instalația este bine izolată termic.

2. Rezultate experimentale

În continuare se vor interpreta curbele de răcire obținute, ținînd cont totodată și de diagramele de echilibru existente în literatură.

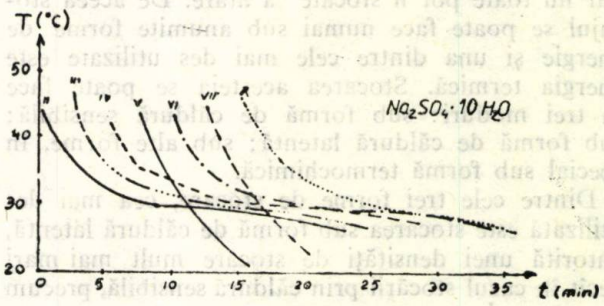
a. Fosfatul disodic dodecahidratat constituie un exemplu de sistem cu topire incongruentă, avînd temperatura peritectică de 36°C și o căldură totală de transformare de 265 J/g. Din curbele de răcire (fig. 2) se observă că o parte din acestea prezintă paliere la temperaturi în jur de 35°C, ceea ce corespunde la formarea compusului dodecahidratat, în timp ce altele prezintă paliere la temperaturi de peste 40°C, fapt explicabil prin formarea compusului heptahidratat, ceea ce duce la scăderea căldurii cedate.

b. Sulfatul de sodiu decahidratat (sarea Glauber) prezintă, de asemenea, o topire incongruentă, avînd temperatura de topire de 32°C și căldura de transformare de 251 J/g; în urma topirii se obține sulfat



• Curbele sînt deplasate pe axa timpului cu 150 sec

Fig. 2. Curbele de răcire pentru $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$.



• Curbele sînt deplasate pe axa timpului cu 150 sec

Fig. 3. Curbele de răcire pentru $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$.

nehidratat solid şi o soluţie apoasă saturată de sulfat de sodiu. Curbele de răcire (fig. 3) relevă un comportament contradictoriu, unele curbe prezentînd paliere la temperaturi în jur de 32°C (deci avînd comportare adecvată), altele prezentînd o subrăcire avansată (curbele V, VIII), explicabilă prin diferenţa mare între densităţile celor două faze formate prin topire (2,33 g/cm³ pentru faza solidă şi 1,33 g/cm³ pentru faza lichidă) [2], ceea ce duce la separarea şi stratificarea lor.

c. S-a încercat reducerea subrăcirii sării Glauber prin adăugarea de borax în proporţie de 5, 10, 15% masice; curbele de răcire (fig. 4) relevă o îmbunătăţire a proprietăţilor sistemului, respectiv un comportament constant la reciclare, fără însă a se putea elimina complet subrăcirea, palierele curbelor fiind sub 32°C.

De asemenea, s-a mai încercat folosirea tiosulfatului de sodiu pentahidratat, dar s-a observat apariţia constantă a unei subrăciri puternice la toate ciclurile (fig. 5); acelaşi comportament apare în cazul adăugării sulfatului de magneziu şi a sulfatului de magneziu împreună cu borax.

d. Acetatul de sodiu trihidratat are temperatura de topire de 58°C şi căldura latentă de topire de 190,5 J/g; topirea este congruentă, dar curbele de răcire au evidenţiat fenomenul de subrăcire (pînă

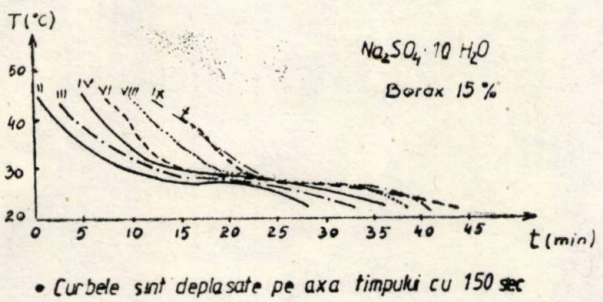


Fig. 4. Curbele de răcire pentru $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ + + borax 15%.

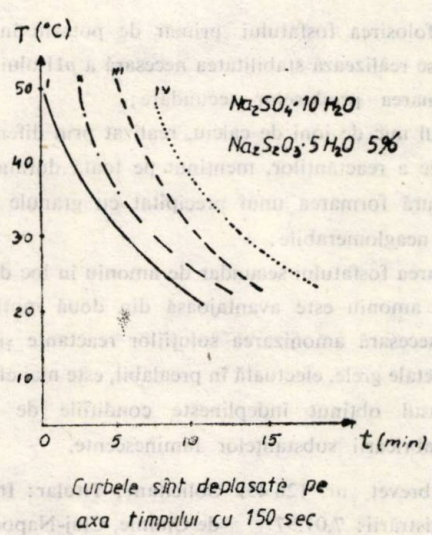


Fig. 5. Curbele de răcire pentru $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ + + $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ — 5%.

la circa 54°C) şi paliere înguste, deci eficacitate redusă.

e. Dintre substanţele adăugate pentru scăderea subrăcirii, enumerate anterior, doar acetatul de zinc dihidratat are o acţiune mai eficientă (fig. 6) celelalte înrăutăţind sau avînd o acţiune nesemnificativă asupra proprietăţilor sistemului.

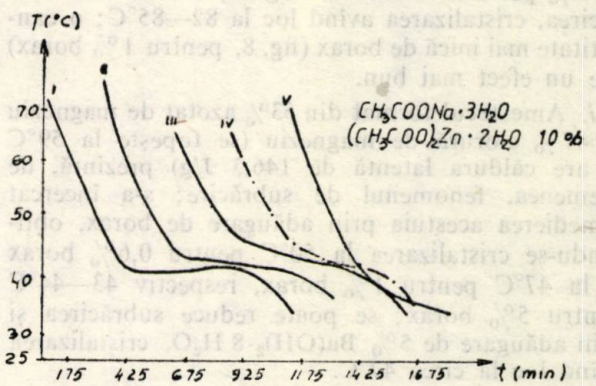


Fig. 6. Curbele de răcire pentru $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ + + $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ — 10%.

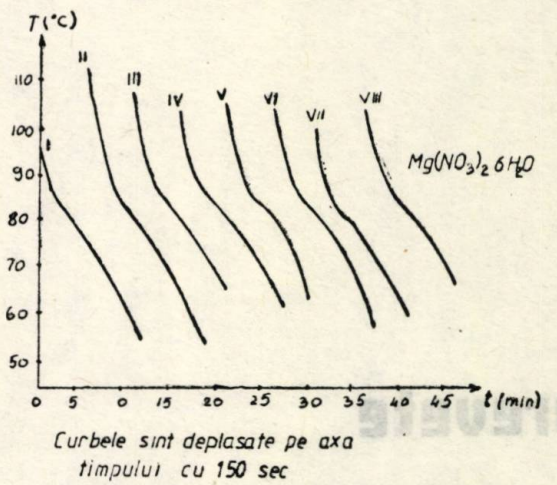


Fig. 7. Curbele de răcire pentru $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$.

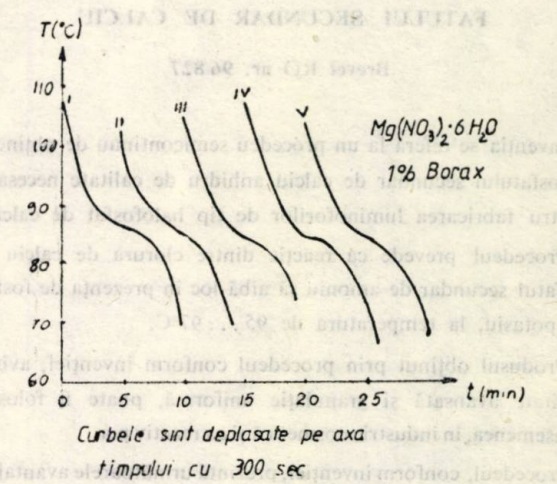


Fig. 8. Curbele de răcire pentru $Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ + + borax 1%.

f, g. Clorura de magneziu hexahidratată și azotatul de magneziu hexahidratat prezintă fenomenul de subrăcire avansată (vezi fig. 7 pentru azotat de magneziu, la care temperatura de topire este de 88,9°C, iar căldura latentă de topire este de 124 J/g).

h. Prin adăugarea de borax în proporție de 1, 3, 5% peste azotatul de magneziu, se reduce subrăcirea, cristalizarea avînd loc la 82—85°C; o cantitate mai mică de borax (fig. 8, pentru 1% borax) are un efect mai bun.

i. Amestecul format din 53% azotat de magneziu și 47% clorură de magneziu (se topește la 59°C și are căldura latentă de 146,3 J/g) prezintă, de asemenea, fenomenul de subrăcire; s-a încercat remedierea acestuia prin adăugare de borax, obținîndu-se cristalizarea la 50°C pentru 0,6% borax și la 47°C pentru 1% borax, respectiv 43—44°C pentru 5% borax; se poate reduce subrăcirea și prin adăugare de 5% $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$, cristalizarea avînd loc la circa 47°C.

3. Concluzii

În urma încercărilor făcute se pot propune mai multe sisteme indicate pentru a fi folosite la stocare:

— pentru stocări la 25—30°C se poate folosi sulfatul de sodiu cu borax în proporție de 5—15%;

— pentru stocarea la 50—55°C se poate folosi acetatul de sodiu cu 5—10% acetat de zinc;

— stocarea la 80—85°C se poate realiza cu azotat de magneziu cu 1% borax.

Bibliografie

1. FARA, V. și GRIGORESCU, R., Conversia energiei solare în energie termică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p. 7.
2. WETTERMARK, G., CARLSSON, B. și STYMNE, H., Storage of heat. A survey of efforts and possibilities, "Swedish Council for Building Research, Stockholm, 1979, p. 67.
3. FARA, V., SAVIN, A., ATANASIU, M. și GRIGORESCU, R., „O bază de date fizico-chimice pentru selectarea materialelor de stocare a energiei solare cu schimbare de fază", Simpozion Național de utilizare a energiei solare, Iași, 1980, p. 168.
4. WYMAN, C., CASTLE, J. și KREITH, F., A review of collector and energy storage tehnology, Solar energy, 1980, 24, p. 532.
5. SAYIGH, A. A. M., „Solar energy application in buildings", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979, p. 98.
6. FOUDA, A. E., DESPAULT, G. J., TAYLOR, J. B. și CAPES, C. E., Solar storage systems using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange-I, Solar energy, 25, 1980, p. 437.
7. CARLSSON, B., STYMNE, H. și WETTERMARK, G., An incongruent heat of fusion system — $CaCl_2 \cdot H_2O$ — made congruent throught modification of the chemical composition of the system, Solar energy, 23, 1979, p. 343.
8. YONEDA, N. și TAKANASHI, S., Eutectic mixtures for solar heat storage, Solar energy, 21, 1978, p. 61.
9. BISWAS D. R., „Thermal energy storage using sodium sulfate decahydrate and water", Solar energy, 19, 1977, p. 99.

Intrat în redacție: 22.IX.1988

brevete

PROCEDEU SEMICONTINUU DE OBȚINERE A FOSFATULUI SECUNDAR DE CALCIU

Brevet RO nr. 96 827

Invenția se referă la un procedeu semicontinuu de obținere a fosfatului secundar de calciu anhidru de calitate necesară pentru fabricarea luminoforilor de tip halofosfat de calciu.

Procedeul prevede ca reacție dintre clorura de calciu și fosfatul secundar de amoniu să aibă loc în prezența de fosfat de potasiu, la temperatura de 95 . . . 97°C.

Produsul obținut prin procedeul conform invenției, avînd puritate avansată și granulație uniformă, poate fi folosit, de asemenea, în industria cosmetică și ca reactiv p.a.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— se obține direct monetita, fără fază intermediară de brushită, în consecință se elimină etapa de deshidratare;

— prin folosirea fosfatului primar de potasiu în mediu de reacție se realizează stabilitatea necesară a *p*H-ului, evitîndu-se formarea produselor secundare;

— excesul mic de ioni de calciu, realizat prin diferența de concentrație a reactanților, menținut pe toată durata procesului, asigură formarea unui precipitat cu granule mici și uniforme, neaglomerabile;

— utilizarea fosfatului secundar de amoniu în loc de fosfat primar de amoniu este avantajoasă din două motive: nu mai este necesară amonizarea soluțiilor reactante și purificarea de metale grele, efectuată în prealabil, este mai eficientă;

— produsul obținut îndeplinește condițiile de calitate necesare fabricării substanțelor luminescente.

Cerere de brevet nr. 126 459 Solicitant; Titular: Institutul
Data înregistrării: 7.01.87 de Chimie, Cluj-Napoca
Data publicării: 14.06.89
Int.Cl.[4]: C 01 B 25/32

ŞERBAN AGACHI
IOSIF DICZIG

Modelarea matematică a procesului de obţinere a carburii de calciu

I. Modelarea cineticii procesului

Ç.Z.: 661.842.621:681.5.015

Se studiază cinetica procesului prin modelare matematică. Se admite, în prima etapă, că reacţia chimică este determinantă de viteză, se prezintă reacţiile chimice, ecuaţiile cinetice şi rezultatele calculate care infirmă ipoteza. Se admite, apoi, că difuziunea varului topit spre granula de cărbune este determinantă de viteză. Se prezintă ecuaţiile modelului şi rezultatele calculate cu ajutorul modelului. Se trag concluzii în legătură cu cinetica procesului.

The kinetics of the mathematical modelling process is presented. In the first stage, the chemical reaction is considered to be rate determined, and the chemical reactions, the kinetic equations and the calculated resulte which do not confirm the hypotheses are presented. The diffusion of the melt calcium oxide towards the carbon grain proves to be rate determined. The mathematical model equation and its results are presented. Conclusions regarding the process kinetics are drawn.

Изучается кинетика процесса при помощи математического моделирования. На первой стадии допускают, что химическая реакция является определяющей скорость, описывают химические реакции, кинетические уравнения и расчётные результаты, которые опровергают гипотезу. Затем допускают, что диффузия расплавленной извести к частице угля является определяющей скорость. Представлены уравнения модели и рассчитанные при её помощи результаты. Делаются выводы относительно кинетики процесса.

Carbura de calciu este un produs utilizat în industria chimică, siderurgică, în construcţii. Este o sursă importantă de acetilenă pură, prezentînd şi avantajele depozitării şi transportului fără riscuri.

Procesul de fabricare a carburii de calciu are loc în cuptoare cu arc electric (fig. 1) creat între electrozi şi placa de fund a cuptorului: arcul electric topeşte mediul de reacţie (oxidul de calciu), reacţia avînd loc în topitură, prin difuziunea varului spre granulele de cocs alimentate continuu prin partea superioară a cuptorului. Carbura de calciu rezultată se elimină pe la partea inferioară a cuptorului, împreună cu oxidul de calciu nereacţionat şi alte impurităţi (steril, oxizi de Fe etc.). Electrozii sînt dispuşi în spaţiu fie în linie, fie în vîrfurile unui triunghi echilateral (fig. 2), aşezarea depinzînd de tipul de cuptor utilizat. Sub fiecare electrod, în imediata vecinătate, se formează o zonă de plasmă (temperaturi de aproximativ 4 500°C), în afara acesteia, temperatura fiind între 2 000—2 500°C, mai scăzută în vecinătatea pereţilor ce preiau prin conducţie, o parte din căldura livrată de către arcul electric.

Operarea cuptorului se face în felul următor:

— poziţionarea electrozilor la o înălţime h_0;

— amorsarea arcului electric după care se aşteaptă ridicarea temperaturii la valoarea de regim şi desfăşurarea reacţiei chimice;

— evacuarea masei de reacţie sub formă de topitură în vagonete metalice, care transportă apoi carbidul solidificat la secţia de ambalare; evacuarea poate fi făcută continuu, sau discontinuu în situaţia în care prin eliminarea masivă a căldurii, temperatura în cuptor scade sub cea de topire şi masa de reacţie se solidifică;

— coborîrea treptată a electrozilor care se consumă datorită topirii şi completarea permanentă a acestora la partea superioară cu tronsoane noi, în ritmul consumului, distanţa interelectrodică trebuind menţinută constantă.

Programele de modelare şi simulare a proceselor cu ajutorul calculatorului creează următoarele posibilităţi:

1. Evidenţierea factorilor care influenţează desfăşurarea procesului şi măsura cantitativă a acestei influenţe.

2. Dimensionarea instalaţiei.

3. Găsirea deciziilor optime de operare a instalaţiei.

4. Controlul şi reglarea parametrilor unei instalaţii prin intermediul calculatorului de proces.

Modelul matematic al procesului de obţinere a carburii de calciu a fost elaborat cu scopul studierii

Dr. ing. ŞERBAN AGACHI, Universitatea — Cluj-Napoca. Facultatea de Chimie şi chimie industrială.
Ing. IOSIF DICZIG, Întreprinderea de Alumină — Oradea.

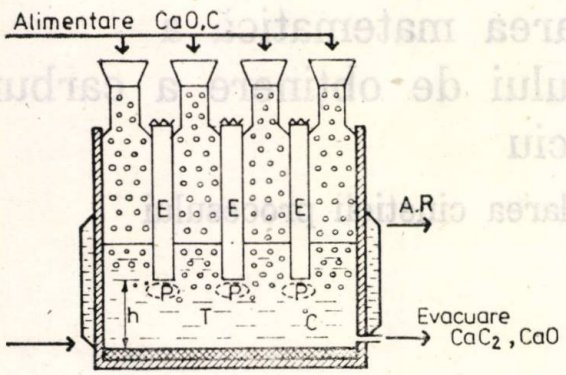


Fig 1. Schema de principiu a cuptorului de carbid cu arc electric:

E – electrod; *T* – topitură de CaO; *P* – plasmă; *C* – cocs; *A.R.* – apă de răcire; *h* – distanța electrozilor față de vatra cuvei.

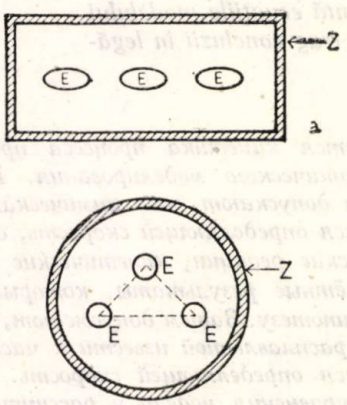


Fig. 2. Amplasarea electrozilor în cuptorul de carbid:

E – electrozi; *Z* – zidărie; *a* – așezare în linie; *b* – așezare în triunghi.

posibilităților de reducere a consumului specific de energie electrică în condițiile menținerii calității produsului în limite acceptabile.

Modelul matematic se referă la masa de reacție corespunzătoare unui electrod, cuptorul fiind constituit din trei reactoare în paralel. Pentru aceasta, s-a considerat o distribuție uniformă de curent pe electrozi și lipsa migrației speciilor între spațiile afectate fiecărui electrod în parte.

Modelarea cineticii procesului

Procesul comportă două etape succesive și anume: transferul oxidului de calciu spre granula de cărbune și reacția chimică pe suprafața granulei. Pentru construirea modelului global al procesului, este necesară stabilirea etapei determinate de viteză.

Modelul cineticii

În primă instanță, s-a considerat că reacția chimică de suprafață este determinantă de viteză. Ecuațiile reacțiilor chimice sînt:

$$CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

$$CaO + C \xrightarrow{k_1} Ca + CO \qquad (1)$$

$$Ca + 2\,C \longrightarrow CaC_2$$

$$2\,CaO + CaC_2 \xrightarrow{k_2} 3\,Ca + 2\,CO \qquad (2)$$

Ipotezele în care a fost construit modelul sînt următoarele:

— temperatură constantă de lucru (2 000°C);

— compoziția constantă în spațiu;

— evoluție a reacției pînă la atingerea conversiei finale.

Hellmold și colaboratorii [1—3] au descris cinetica reacției prin ecuațiile:

$$\frac{dn_{CaO}}{dt} = -k_1 \cdot n_{CaO} + n_C$$

$$\frac{dn_C}{dt} = -3k_1 n_{CaO} + n_C + 2k_2 n_{CaC_2} \qquad (3)$$

$$\frac{dn_{CaC_2}}{dt} = k_1 n_{CaO} + n_C - k_2 n_{CaC_2}$$

Sistemul de ecuații (3) s-a integrat cu constantele de viteză [2], $k_1 = 5{,}05 \cdot 10^3$ mol^{-1}s^{-1} și $k_2 = 8{,}8 \cdot 10^3$ mol^{-1}s^{-1} la 2 000°C, rezultatele fiind prezentate în tabelul 1. Variabila timp este timpul în care concentrația de CaO devine 0,05 mol/m^3.

Tabelul 1

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR CaO:C ASUPRA TIMPULUI DE DESFĂȘURARE A REACȚIEI CHIMICE.

$n_{CaO}:n_c$	1:2.7	1:2.8	1:2.9	1:3	1:3.1	1:3.2
Timp [s·10^5]	9.47	8.68	7.98	7.37	6.83	6.35

Rezultatele obținute în urma rulării indică un consum total al reactanților într-un interval de 10^{-5} s. Avînd în vedere durata de obținere a CaC_2 de aproximativ 30 min după ridicarea temperaturii la 2 000°C, rezultă că reacția chimică nu poate fi determinată de viteză.

Modelul difuziv

În continuare s-a presupus că etapa determinantă de viteză este difuziunea varului topit spre granula de cocs.

Diagrama de variație a concentrației de CaO în cazul difuziunii varului spre cărbune este dată în figura 3.

Ipotezele în care s-a construit modelul difuziunii sînt următoarele:

— temperatură constantă;

— compoziție constantă în spațiu;

— granulație unică pentru granulele de cărbune;

— granulele de cărbune se consumă fiecare în egală măsură;

— funcționare discontinuă;

— se neglijează reacțiile secundare.

Ecuația de difuziune, considerînd că la suprafața granulei concentrația varului este zero, este:

$$\frac{dn_{CaO}}{dt} = -\frac{D_{CaO}}{\delta} \cdot C_{CaO} \cdot S_T \qquad (4)$$

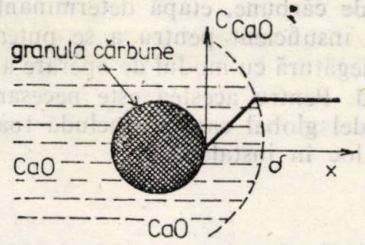


Fig. 3. Variația concentrației de CaO în apropierea granulei de cărbune:
d – grosimea stratului limită de difuziune; x – distanța radială; C_{CaO} – concentrația de var.

unde:

D_{CaO} este coeficientul de difuziune a varului $(= 2{,}256 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\frac{1{,}8899 \cdot 10^4}{T}}$, m²/s [4]);

C_{CaO} — concentrația varului în topitură, kmol/m³;

S_T — suprafața de transfer de masă egală cu suma suprafețelor granulelor, m²;

δ — grosimea stratului limită, m;

V — volumul topiturii, m³.

Grosimea stratului limită de difuziune se poate considera [5, 6], $\delta \approx \frac{V}{S_T}$.

Folosind metoda Euler, s-a integrat ecuația (4) pentru datele inițiale:

— raportul molar $n_{CaO}:n_C$;

— diametrul mediu al granulei de cărbune;

— înălțimea electrodului sau implicit volumul de reacție.

La fiecare pas de integrare se află cantitatea transformată de var (CTR_{CaO}) în intervalul de timp considerat DTP.

Cantitatea de cărbune transformată în același interval de timp este $D_C = 3 \cdot CTR_{CaO}$, iar cantitatea de carbid obținut $D_{CaC_2} = CTR_{CaO}$, conform relațiilor stoichiometrice.

Astfel numărul de kilomoli de material după pasul i de integrare este:

$$\begin{aligned} N_{CaO,\,i} &= N_{CaO,\,i-1} - CTR_{CaO} \\ N_{C,i} &= N_{C,\,i-1} - 3 \cdot CTR_{CaO} \\ N_{CaC_2,\,i} &= N_{CaC_2,\,i-1} + CTR_{CaO} \end{aligned} \qquad (5)$$

După fiecare pas de integrare este necesară recalcularea suprafeței de transfer ce scade odată cu scăderea cantității de cărbune. Ținînd seama de presupunerile făcute, suprafața de transfer S_T se poate calcula prin ecuațiile:

$$\begin{aligned} V_C &= N_C \cdot M_C/\rho_C \\ V_{1C} &= V_C/NRC \\ D_C &= \sqrt[3]{6 \cdot V_{1C}/\pi} \\ S_T &= NRC \cdot \pi \cdot D_C^2 \cdot \alpha_{ST}, \end{aligned} \qquad (6)$$

unde:

C_C este volumul total al cărbunelui din masa de reacție m³;

V_{1C} — volumul unei granule de cărbune, m³;

D_C — diametrul unei granule de cărbune, m;

NRC — numărul de granule de cărbune;

α_{ST} — coeficient de corecție al suprafeței de transfer care ține seama de forma granulelor și porozitatea cocsului.

Calculul se duce pînă la atingerea compoziției masice de 80% carbid în topitură.

Rezultatele sînt date în tabelele 2, 3 și 4.

Tabelul 2

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR CaO:C ASUPRA TIMPULUI NECESAR ATINGERII UNEI COMPOZIȚII DE 80% CARBID ÎN TOPITURĂ, LA TEMPERATURA $T = 2\,500$ K ȘI CU DIAMETRUL INIȚIAL AL GRANULEI $d_c^0 = 0{,}015$ m.

$n_{CaO}:n_c$	1:2.7	1:2.8	1:2.9	1:3	1:3.1	1:3.2
Timp (min)	44.4	36.3	30.6	26.5	23.3	20.8

Tabelul 3

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA TIMPULUI NECESAR ATINGERII UNEI COMPOZIȚII DE 80% CARBID ÎN TOPITURĂ, CU DIAMETRUL $d_c^0 = 0{,}015$ m ȘI RAPORTUL MOLAR $n_{CaO}:n_C = 1/3$:

Temp. [K]	2250	2500	2750	3000
Timp (min)	61.6	26.5	13.2	7.4

Tabelul 4

INFLUENȚA DIAMETRULUI MEDIU INIȚIAL AL GRANULEI DE COCS ASUPRA TIMPULUI NECESAR ATINGERII UNEI COMPOZIȚII DE 80% CARBID ÎN TOPITURĂ, LA $T = 2\,500$ K ȘI RAPORT MOLAR $n_{CaO}:n_C = 1:3$.

Diametrul inițial al granulei $d°_C$	0.005	0.01	0.015	0.02	0.025
Timp (min)	2.8	11.7	26.5	47.3	74

Se menționează că rezultatele obținute sînt în concordanță bună cu datele experimentale publicate și de Hellmold [1].

Rezultatul rulărilor nu a putut fi verificat de autori, întrucît instalația industrială pe care s-au făcut măsurătorile funcționează în regim semicontinuu sau continuu și nu a permis determinarea timpului de atingere a conversiei de 80%. Măsurătorile efectuate au permis, însă, verificarea modelului global în care au fost introduse și rezultatele modelului difuziv prezentat.

Concluzii

Rezultatele rulărilor demonstrează că:

— Scăderea raportului molar CaO:C duce la creşterea vitezei de reacţie, fapt explicabil datorită dependenţei vitezei de difuziune de pătratul suprafeţei de transfer în comparaţie cu dependenţa liniară a vitezei de difuziune de concentraţia de var.

— Creşterea temperaturii implică creşterea vitezei de difuziune datorită creşterii coeficientului de difuziune.

— Scăderea diametrului particulei de cocs implică creşterea vitezei de difuziune datorită creşterii suprafeţei de transfer.

Modelul difuziunii este deci util pentru studierea procesului elementar de difuziune a varului spre granula de cărbune, etapă determinantă de viteză însă este insuficient pentru a se putea trage concluzii în legătură cu modul de operare a unui cuptor de carbid. Pentru acestea este necesară alcătuirea unui model global care să includă toate procesele care au loc în instalaţie.

Bibliografie

1. HELLMOLD, P., HENZ, E. H., GEILHUFE, C. şi STEDTL, H., „Chem. Techn.", 28, 1976, p. 19.
2. Ibid., 31, 1979, p. 506.
3. Ibid., 32, 1980, p. 193 şi p. 352.
4. BUDDE, K., PAULI, W. şi SCHMIDT, B., Chem. Tech., 28, 1976, p. 4 şi p. 585.
5. Ibid., 30, 1978, p. 287 şi p. 617.
6. Ibid., 31, 1979, p. 181 şi p. 510.

Intrat în redacţie: 25.IX.1989

recenzii

Colectiv de autori condus de H. EHRHARDT: Röntgenfluoreszenzanalyse. Anwendung in Betriebslaboratorien. **Analiza prin fluorescenţă de raze X. Aplicarea în laboratoarele uzinale**, ediţia a 2-a VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988, 317 pag.

De aproximativ 25 de ani, analiza prin fluorescenţă de raze X (RFA) deţine un rol important în laboratoarele uzinale. Astfel, de exemplu în metalurgie şi în industria silicaţilor, acest tip de analiză este aplicat curent în scopul controlului şi al dirijării producţiei, iar în geologie, pentru prospecţiuni.

Lucrarea vine în sprijinul chimiştilor sau a altor specialişti din laboratoarele uzinale, care doresc să se familiarizeze cu posibilităţile, avantajele, problemele şi limitările acestei metode de analiză moderne şi eficace. Autorii, specialişti din diferite domenii de activitate, generalizează aici experienţa proprie în aplicarea metodei de analiză prin fluorescenţă de raze X, astfel încît experienţa lor să poată fi transferată fără dificultăţi la diverse probleme similare.

Expunerea porneşte de la bazele fizice ale fluorescenţei radiaţiilor Röntgen, introduce pe scurt noţiunile, fenomenele care intervin şi ecuaţiile care le guvernează, orientînd apoi discuţia spre problemele legate de aplicarea acestei metode în scopuri analitice.

Descrierea principiilor constructive şi a modului de funcţionare a aparaturii pentru RFA este destul de detaliată, include aspecte privind sursele de radiaţii, sistemele dispersive şi de detecţie, permiţînd, în ultimă instanţă, şi înţelegerea progresului realizat în generaţiile succesive de spectrometre. Spre exemplificare este prezentată aparatura construită în R.D.G. de firma Carl Zeiss Jena, de Universitatea Tehnică din Dresda împreună cu Centrul pentru aparatură ştiinţifică al Academiei de Ştiinţe din R.D.G., precum şi tuburile Röntgen pentru spectroscopie ale Fabricii de tuburi din Rudolstadt.

Autorii acordă o atenţie deosebită problemelor specifice legate de interpretarea şi prelucrarea spectrelor înregistrate, în scopul identificării elementelor şi stabilirii concentraţiei acestora, deci în scopul efectuării unor analize calitative, respectiv, cantitative. Sînt expuse procedeele de nivelare a spectrelor şi de decelare a maximelor din fond, de evaluare a acestui fond, de determinare a suprafeţei maximelor izolate sau suprapuse, de folosire a spectrelor standard atît în cazul prelucrării directe a spectrelor, cît şi a celei asistate de calculator.

Principala aplicaţie a metodei RFA o constituie analiza cantitativă elementală, care se bazează pe relaţia dintre concentraţia unui element dat şi intensitatea liniilor spectrale Röntgen caracteristice acestuia. De aceea, un loc important în cartea de faţă îl ocupă, pe de o parte, discutarea factorilor care influenţează această relaţie, deci a interacţiunilor dintre radiaţia Röntgen excitatoare şi probă, care determină intensitatea radiaţiei de fluorescenţă cum sînt: efectele de matrice, dependenţa intensităţii de granulaţia probei sau de structura suprafeţei sale. Pe de altă parte, autorii discută diferite relaţii analitice folosite pentru stabilirea concentraţiilor, relaţii care includ efectele enumerate. Analiza cantitativă de crom într-un oţel Cr—Ni sau de nichel într-un aliaj Fe—Ni special sînt folosite pentru exemplificarea unor metode de calcul, care iau în considerare efectele de matrice.

Ca alternativă sînt prezentate şi procedeele experimentale folosite pentru corectarea efectelor de matrice, procedee care presupun în general o tratare specială a probelor şi anume: metoda standardului extrem, a standardului intern şi a adaosurilor, a măsurării radiaţiei primare împrăştiate, metodele de diluţie. Prima parte a lucrării este completată cu informaţii privind tehnicile de preparare a probelor solide, precum şi cu o analiză a surselor de erori sistematice şi întîmplătoare tipice pentru metoda RFA.

Seria exemplelor de aplicare a metodei RFA în diferite domenii industriale are la bază experienţa directă a autorilor, a laboratoarelor în care lucrează. Pentru fiecare caz în parte este prezentată o descriere generală a procedeului analitic folosit însoţită de o privire de ansamblu asupra condiţiilor experimentale. Dintre particularităţile privind prepararea probelor, etalonarea sau modul de corectare a influenţei matricii ori a coincidenţelor, sînt prezentate pentru diversele exemple numai cele care nu au fost discutate în prima parte a cărţii. Cunoaşterea acelor paragrafe introductive este deci absolut necesară cititorului dornic să înţeleagă exemplele date şi să preia experienţa autorilor. Exemplele oferite în lucrare se încadrează în patru grupe mari, după domeniul industrial în care este utilizată metoda RFA şi anume în metalurgia feroasă, în metalurgia neferoasă, în industria silicaţilor şi în geologie. Nu sînt uitate nici particularităţile metodei RFA în cazul analizării unei cantităţi foarte mici de probă şi în cazul analizei elementelor prezente ca urme în probă.

RODICA MARCHIDAN

CECILIA VASS

Depuneri de plumb pe suport poros

C.Z.: 669.48

Au fost obţinute acoperiri de plumb cu un strat intermediar de cupru pe suport cu porozităţi diferite. Depunerile rezultate au fost caracterizate prin evaluarea suprafeţei specifice, a porozităţii şi a profilului şi structurii suprafeţei. Prin depunerea plumbului a fost redusă simţitor suprafaţa specifică a suportului, realizîndu-se blocarea majorităţii porilor. Rezultatele obţinute sugerează posibilitatea folosirii electrozilor poroşi (grafit) acoperiţi cu plumb drept înlocuitori ai celor realizaţi din plumb masiv, utilizaţi în unele celule de electrosinteză.

Lead coatings with an intermediate copper layer on carriers with different porosities were obtained. The deposits were characterized by the determination of the specific surface, of the porosity and of the surface profile and structure. By the lead deposition the specific surface of the carrier was sensibly reduced most of the pores being plugged. The obtained results plead for the possibility of using the lead coated porous graphyte electrodes as substitutes for those made of bulk lead used in electrosynthesis cells.

Были получены свинцовые покрытия с промежуточным слоем меди на носителях с разной пористостью. Осуществленные покрытия были охарактеризованы путем оценки удельной поверхности, пористости, профиля и структуры поверхности. За счет осаждения свинца была заметно снижена удельная поверхность носителя вследствие блокировки большинства пор. Полученные результаты указывают на возможность использования пористых (графитовых) электродов, покрытых свинцом в качестве заменителей сплошных свинцовых электродов, используемых в некоторых ячейках электросинтеза.

Scopul lucrării constă în realizarea şi caracterizarea unor straturi electrodepuse de plumb pe suport poros — grafit — în vederea înlocuirii electrozilor de plumb masiv din instalaţiile de electrosinteză.

În vederea obţinerii unei aderenţe mai bune a stratului de plumb electrodepus cu suprafaţa supusă acoperirii, se recomandă realizarea unui strat intermediar de cupru [1]. Este cunoscut faptul că procesul de electrodepunere a cuprului are loc la supratensiuni relativ scăzute, aderenţa şi compactitatea straturilor obţinute fiind de bună calitate, indiferent de natura suportului (oţel, alamă, fier, zamak).

Procedeele clasice de cuprare prevăd utilizarea băilor de cianuri, care, însă, prezintă o serie de dezavantaje, dintre care se pot enumera: viteză de depunere redusă, pierderea calităţii superficiale odată cu creşterea grosimii stratului depus, scăderea randamentului catodic cu creşterea concentraţiei de cianură liberă şi toxicitatea [2]. Pentru înlăturarea acestor deficienţe, s-au folosit băile complexante pe bază de pirofosfaţi [3—5].

Dr. chim. CECILIA VASS, ICECHIM – Bucureşti. Contrul de Chimie Fizică.

O condiţie importantă care se impune în selectarea unor repere acoperite electrochimic este atingerea unor valori scăzute ale suprafeţei specifice. Sub aspectul porozităţii, într-o lucrare anterioară [6] se menţionează că probele de grafit au avut o porozitate de ~20% iar suprafaţa raportată a fost cea vizibilă.

Partea experimentală

S-a lucrat cu două tipuri de grafit, de porozitate 27—28% (G1) şi 10—12% (G2), scăderea porozităţii fiind realizată de către producător prin tratamente suplimentare de reimpregnare şi recoacere. Pregătirea suprafeţei grafitului în vederea acoperirii cu un strat metalic a fost efectuată conform indicaţiilor din literatură [7].

Anozii au fost confecţionaţi din Pb (99,9%) fără impurităţi, ca Sb sau Cu, ceea ce duce la obţinerea unor depuneri rugoase. Depunerile de plumb pe suprafaţa de 1 cm² au fost realizate din electroliţi pe bază de plumbiţi, iar cele pe suprafeţe mai mari din electroliţi pe bază de fluoboraţi.

S-a lucrat cu un biopotenţiostat Tacussel tip Bipad, potenţialul electrodului fiind măsurat, pentru control, cu un milivoltmetru Tacussel SGN faţă de un electrod de calomel saturat.

Estimarea profilelor suprafeţelor a fost realizată cu un Profilometru Taylor Hobson Talysurf-4, iar structurile suprafeţelor au fost apreciate cu un microscop electronic cu baleiaj Tesla tip BS-300.

Porozităţile au fost evaluate cu ajutorul unui porozimetru cu mercur Carlo Erba Model A.G.600, iar suprafeţele specifice, prin metoda BET cu azot la temperatura azotului lichid, cu ajutorul unei instalaţii volumetrice de adsorbţie.

Rezultate şi discuţii

Au fost selectate două mostre de grafit de suprafaţă specifică 73,2 m^2/g (G1) şi 45,3 m^2/g (G2) pentru acoperirile ulterioare de cupru şi plumb.

Testarea depunerilor obţinute a fost realizată, pe lîngă metodele uzuale de aderenţă, grosime, rezistenţă la coroziune şi prin evaluarea profilului, porozităţii şi structurii suprafeţelor, cît şi a suprafeţei specifice.

În tabelul 1 se dau valorile suprafeţelor specifice şi ale înălţimilor maxime ale profilelor suprafeţelor electrozilor de grafit tip G1 şi G2 neacoperiţi şi acoperiţi cu Cu şi Pb. Măsurătorile de suprafaţă specifică demonstrează micşorarea ariei superficiale a suportului de grafit pe măsura depunerii cuprului.

Tabelul 1

SUPRAFEŢELE SPECIFICE ($S_{sp.}$, m^2/g) ŞI ÎNĂLŢIMILE MAXIME ALE PROFILELOR SUPRAFEŢELOR PENTRU ELECTROZII DE GRAFIT NEACOPERIŢI (G1 şi G2) ŞI ACOPERIŢI CU CUPRU (G1-Cu, G2-Cu) ŞI PLUMB (G1-Cu-Pb, G2-Cu-Pb).

Electrod	$S_{sp.}$, m^2/g	$h_{max.}$, μ
G1	73,2	4,5
G2	45,3	2,5
G1–Cu	31,2	2,6
G2–Cu	31,5	1,6
G1–Cu–Pb	9,3	1,5
G2–Cu–Pb	4,7	1,0

Mărimile obţinute pentru cele două tipuri de grafit, deşi diferite iniţial, ajung la valori apropiate, indicînd o bună acoperire a porilor superficiali. Înălţimile maxime de $\sim 1\ \mu$ se consideră satisfăcătoare [8] în realizarea unei depuneri uniforme.

Datele obţinute din măsurătorile de porozitate pentru cele două tipuri de grafit G1 şi G2 au fost prelucrate cu ajutorul unui program de calcul în vederea obţinerii distribuţiei volumului porilor pe diferite domenii ale razelor acestora (75—75.000 Å).

Tabelul 2 cuprinde distribuţiile mărimii volumului porilor *VP* (cm^3/g şi %) pe diferite intervale ale valorilor razelor pentru electrozii de tip G2 neacoperiţi şi, respectiv, acoperiţi cu plumb şi strat intermediar de cupru.

Tabelul 2

DISTRIBUŢIA VOLUMULUI PORILOR (*VP*, cm^3/g ŞI *VP*, %) ÎN FUNCŢIE DE RAZA LOR PENTRU ELECTROZII DE TIP G2 NEACOPERIŢI ŞI ACOPERIŢI CU CUPRU ŞI PLUMB (G2-Cu-Pb).

R, A	G2		G2-Cu-Pb	
	VP, cm^3/g	*VP*, %	*VP*, cm^3/g	*VP*, %
75–100	0,00	0,00	0,0016	2,78
100–300	0,0185	31,43	0,0274	47,22
300–600	0,0051	8,57	0,0185	31,94
600–1000	0,0118	20,00	0,0048	8,33
1000–5000	0,0118	20,00	0,0024	4,17
5000–10000	0,0135	22,86	0,0024	4,17
10000–75000	0,0000	0,00	0,0008	1,39

Măsurători similare au condus la datele prezentate în figurile histogramatice 1 *a* şi 1 *b*, care dau distribuţia procentuală a volumului porilor în funcţie de raza lor pentru grafitul de tip G1 neacoperit şi acoperit cu plumb şi strat intermediar de cupru.

Din examinarea datelor prezentate în tabelul 2 şi figura 1 *a* rezultă că volumul total de pori al celor două tipuri de grafit este apropiat: de 0,06 cm^3/g în G2 şi 0,04 cm^3/g în G1. Cu toate acestea se constată că tipul G1 are caracteristici mai avantajoase pentru obţinerea unei depuneri compacte: majoritatea porilor din G1 se situează în domeniul de raze 75-300 Å (~63%), spre deosebire de proba

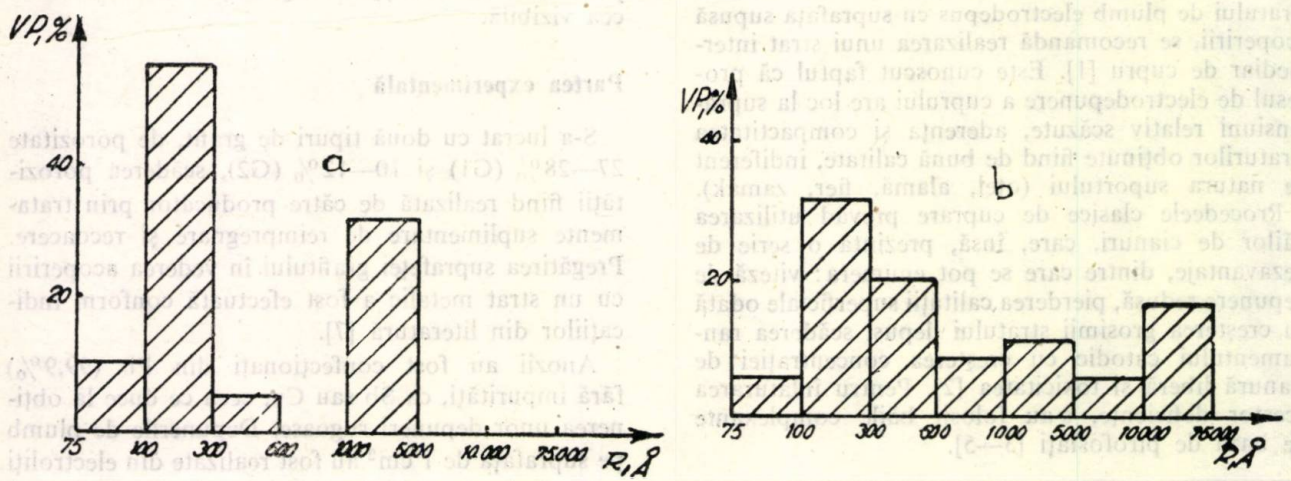


Fig. 1. Distribuţia procentuală a volumului porilor în funcţie de raza lor pentru electrozii de tip G1 neacoperiţi (*a*) şi acoperiţi cu cupru şi plumb (*b*).

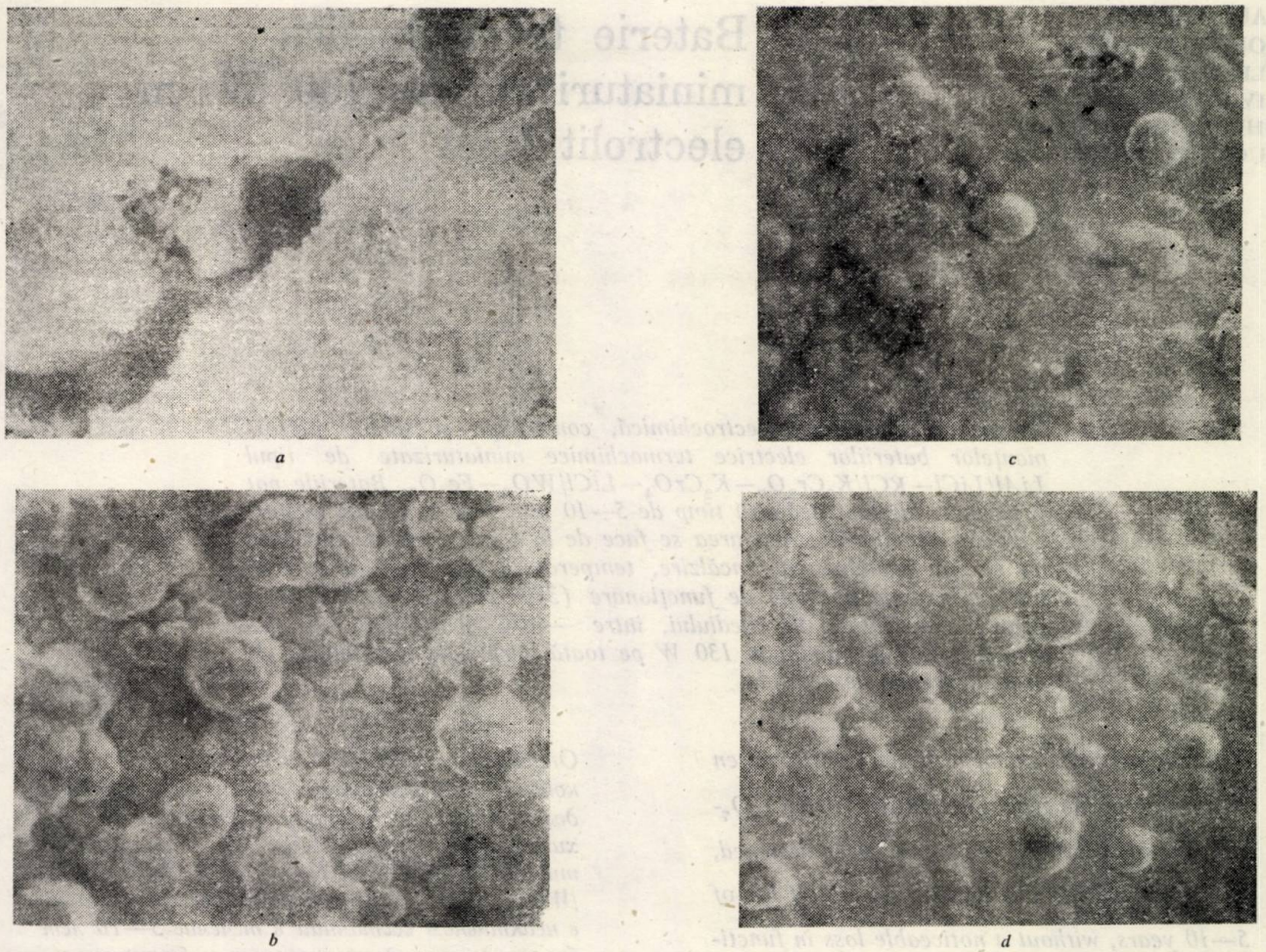


Fig. 2. Structura suprafeţei electrodului de grafit tip G1 neacoperit (*a*, 100 x); acoperit cu cupru (*b*, 2500 x); acoperit cu cupru şi plumb (*c*, 2500×) şi a electrodului de grafit tip G2 acoperit cu cupru (*d*, 2500 x).

G2, în care majoritatea porilor (~63%) se află în domeniul de raze 600—10 000 Å.

Datele prezentate în tabelul 2 şi figura 1 *b* arată că volumul total al porilor din reperele acoperite cu cupru şi plumb (0,06 şi 0,48 cm^3/g) sînt destul de apropiate de cele ale reperelor neacoperite G2 şi G1 respectiv. Totuşi, distribuţia porilor pentru straturile de plumb electrodepuse pe cele două tipuri de grafit arată că în cazul tipului G2 macroporii sînt acoperiţi, astfel încît din totalul de 63% rămîn doar ~17% neacoperiţi. Tipul G1 prin plumbuire îşi micşorează numărul de pori din domeniul 1 000—5 000 Å, dar va apare o structură de macropori, care, datorită ponderii relativ mici (17%), se poate atribui unor fisuri în stratul metalic.

Imaginile suprafeţei electrodului de grafit G1 neacoperit, acoperit cu un strat de cupru şi ulterior cu plumb, precum şi a electrodului de grafit de tip G2 acoperit cu cupru, se prezintă în figura 2 (*a—d*); ele indică o acoperire a fisurilor mari existente în suport şi o uniformizare a structurii straturilor superficiale pe măsura depunerii metalelor respective.

Concluzii

A fost studiată electrodepunerea plumbului cu strat intermediar de cupru pe suport de grafit de porozitate diferită din băi de compoziţie originală.

A fost redusă suprafaţa specifică a suportului de grafit (45,3—73,2 m^2/g) prin acoperire cu plumb (4,7—9,3 m^2/g).

S-a realizat blocarea a 83% din totalul iniţial al macroporilor (R = 5 000—75 000 Å) prin depunerea plumbului.

A fost micşorat profilul suprafeţei stratului depus de plumb de la 4 la 1 μ prin adăugare de agent de luciu.

S-au constatat că stratul intermediar de cupru depus pe repere de porozitate diferită duce la valori ale suprafeţei specifice aproximativ similare (~31 m^2/g).

Bibliografie

1. MATULIS, YU., YU., „Blestyashchie Elektrolytycheskie Pokrytiya" Mintis, 1969, p. 350.
2. MOHLER, J. B., „Electroplating and Related Processes", Chemical Publishing Co., New York, 1969, p. 134.
3. RADOVICI, O., VASS, C. şi MARINESCU, M., Brevet RO, nr. 54.967, 1972.
4. VASS, C., Buletin de Informare tehnico-documentară „Coroziune", nr. 1, 1982, p. 21.
5. KOUNO, H. şi NAGAYAMA, M., Electrochim. Acta, 22, 1977, p. 353.
6. VIET, N. D., KOKOULINA, D. V. şi KRISHTALIK, L. I., Elektrokhimiya, 8, 1972, p. 221.
7. VARYPAEV, V. N. şi KRASIKOV, V. L., Zhur. prikl. Khim., L III, 1980, p. 586.
8. BELTOWSKA-LEHMAN, E. şi RIESENKAMPF, A., Surface Technology, 11, 1980, p. 349.

Intrat în redacţie: 4.V.1989

PAUL CRISTEA
RODICA TUDUCE
CLEANTE MIHAI
LIVIU CÂMPEANU
GHEORGHE CETERCHI
LUCREȚIU MAZILU

Baterie termochimică miniaturizată de 130 W cu electrolit topit

C.Z.: 621.35

Se prezintă structura electrochimică, construcția și studiul performanțelor bateriilor electrice termochimice miniaturizate de tipul $LiAl/LiCl-KCl/K_2Cr_2O_7-K_2CrO_4-LiCl/WO_3-Fe_2O_3$. *Bateriile pot fi păstrate în stare neactivă timp de 5—10 ani, fără scăderea performanțelor funcționale. Activarea se face de la o capsă care amorsează un sistem pirotehnic de încălzire, temperatura interioară a bateriei intrînd în plaja normală de funcționare (380—500°C) după 1—2 s, pentru temperaturi ale mediului, între —40°C și +60°C. Puterea electrică este de minimum 130 W pe toată durata de funcționare, de ordinul zecilor de secunde.*

A miniature termochemical battery with molten electrolyte of the type $LiAl/LiCl-KCl/K_2Cr_2O_7-K_2CrO_4-LiCl/WO_3-Fe_2O_3$ *has been designed, built and studied. The battery has a half life of 5—10 years, without a noticeable loss in functional performances. The battery is activated by an internal heating system which brings the temperature in the working range 380°C—500°C in about 1—2 seconds, for ambient temperatures of —40°C ... +60°C. The electrical power delivered to the load is over 130 W during the operation time of tens of seconds.*

Описываются электрохимическая структура, конструкция и изучение лучших результатов, достигаемых миниатюризированными термохимическими электрическими батарейками типа $LiAl/LiCl-KCl/K_2Cr_2O_7-K_2CrO_4-LiCl/WO_3-Fe_2O_3$. *Эти батарейки можно хранить в неактивном состоянии в течение 5—10 лет без ухудшения достигаемых ими функциональных результатов. Активирование осуществляют при помощи капсюля, который приводит в действие пиротехническую систему обогрева, причём, при температурах среды находящихся между — 40° и + 60°Ц температура внутри батарейки достигает нормальных рабочих пределов (380—500°Ц) по истечении 1—2 с. Электрическая мощность составляет не менее 130 вт за всю продолжительность действия, порядка десятков секунд.*

Pentru alimentarea unor echipamente electrice și electronice mobile sînt necesare baterii electrochimice miniaturizate avînd posibilitatea stocării în stare inactivă timp îndelungat, de ordinul anilor, fără scăderea sensibilă a parametrilor funcționali. Bateriile trebuie să devină active în timpi de ordinul o secundă, cu o înaltă fiabilitate, atunci cînd se comandă punerea în funcțiune a circuitelor pe care le alimentează. De asemenea, se impun o serie de alte condiții determinate de utilizările specifice acestui tip de baterii: dimensiuni reduse, energie specifică și putere specifică ridicate, densitate mare de curent, tensiune în sarcină relativ stabilă pe toată durata de funcționare, capacitatea de a opera în regimuri de vibrații și de accelerații impuse, rezistentă la șoc, eliminarea posibilității de amorsare accidentală, simplitatea manipulării.

Sursele electrochimice utilizate în acest scop se înscriu în două tipuri principale:

1 cu electrolit lichid incapsulat, activate prin perforarea sau spargerea incintei de reținere a acestuia;

2 cu electrolit topit, activate prin încălzirea și topirea electrolitului, aflat inițial în stare solidă.

Primul tip de baterii necesita timpi de amorsare relativ mai lungi, accelerații importante pentru împrăștierea uniformă a electrolitului, au energii și puteri specifice limitate de utilizarea unor electroliți apoși sau organici și prezintă un risc apreciabil de amorsare accidentală la șoc, astfel încît sînt adecvate

Dr. ing. PAUL CRISTEA, dr. ing. RODICA TUDUCE, ing. CLEANTE MIHAI, fiz. LIVIU CÂMPEANU, ing. GHEORGHE CETERCHI și ing. LUCREȚIU MAZILU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Electrotehnică.

numai pentru o anumită clasă de aplicaţii dintre cele menţionate, în special, cînd timpul de funcţionare impus depăşeşte 2 min, ajungînd pînă la cîteva ore sau chiar zile.

Al doilea tip de baterii, cu amorsare termică, au electrolitul în stare solidă la temperatura ambiantă, astfel încît nu prezintă autodescărcare în timpul stocării. Temperatura de lucru fiind relativ ridicată (tipic 300—500°C) şi izolaţia termică exterioară eficientă, riscul amorsării accidentale, chiar în condiţii de incendiu, este redus. Bateriile de acest tip utilizează însă materiale scumpe şi greu accesibile, atît pentru elementele active (electrozi şi electrolit), cît şi pentru elementele constructive auxiliare (carcasele celulelor, colectorii de curent, carcasa bateriei etc). Ca urmare, a fost necesară atît rezolvarea acestei probleme, cît şi a celor legate de asigurarea posibilităţii de modificare simplă a modului şi timpului de amorsare, a duratei de funcţionare, precum şi a ansamblului parametrilor electrici, pentru adaptarea la aplicaţii diferite, fără a fi necesară schimbarea elementelor constitutive de bază.

Lucrarea prezintă rezultate obţinute în studiul bateriilor termochimice miniaturizate utilizînd celule de tipul:

$LiAl/LiCl — KCl/K_2Cr_2O_7 — K_2CrO_4$-$LiCl/WO_3$-$—Fe_2O_3$, care prezintă performanţe superioare, utilizează materiale din ţară şi au o tehnologie de realizare relativ simplă.

1. Caracteristicile tehnice ale bateriei

Parametrii principali ai bateriei termochimice miniaturizate realizate sînt:

— număr de celule: 13 (repartizate în două secţiuni de 6, respectiv 7, celule);

— tensiunea de mers în gol: totală circa 30 V; pe priză circa 15 V (aproximativ 15 V pe secţiune);

— tensiunea în sarcină: totală 27 V (+/—10%); pe priza 13,5 V(+/—10%);

— curent nominal: pe prima secţiune 3 A (sarcina rezistivă 9 ohmi ; pe priză 2 A; (sarcina rezistivă 6, 75 Ω pe a doua secţiune 5 A (3+2 A);

— puterea în regim stabil: pe prima secţiune 80 W pe a doua secţiune 65 W;

— puterea maximă: pe prima secţiune 90 W pe a doua secţiune 75 W;

— energie disponibilă: pe prima secţiune 1 600 J pe a doua secţiune 1 300 J;

— timp de lucru: minim 16 s;

— timp de intrare în funcţiune: maxim 2 s

— condiţii de funcţionare:

— temperatura —40°C +50°C

— umiditate relativă 35% la 40°C.

— amorsarea de la filament, prin aplicarea unei tensiuni de 10—24 V, timp de minimum 5 ms;

— dimensiuni de gabarit: diametrul maxim 60 mm înălţimea maximă 65 mm;

— masa circa: 340 g;

— durata de serviciu: 10—15 ani.

2. Parametrii şi structura celulelor

Principalii parametri constructivi şi funcţionali ai celulelor din alcătuirea bateriilor studiate în lucrare sînt:

— diametrul exterior: 47 mm;

— diametrul interior: 20 mm;

— grosimea celulei: 2,4+(0,5—1) mm, discul de încălzire;

— aria activă: 14,2 cm^2;

— temperatura de lucru: 380—450 °C;

— tensiunea în sarcină la sfîrşitul descărcării: minim 2 V(la 5A), 2,3 V(la 3 A);

— tensiunea în gol: 2,85—3 V;

— curent în sarcină nominal: 5 A; maxim: 6 A;

— rezistenţa internă: maxim 0,075 Ω iniţial; maxim 0,160 Ω, după descărcare;

— densitatea de curent nominală 350 mA/cm^2; maximă 420 mA/cm^2;

— puterea pe celulă: 15 W;

— puterea specifică efectivă: 3,6 kw/dm^3 (inclusiv elementele de încălzire).

Pentru obţinerea unor performanţe ridicate, în special a unor puteri specifice mari, prin creşterea simultană a tensiunii de mers în gol şi a curentului de scurtcircuit, s-a utilizat cuplul electrochimic $LiAl/Fe_2O_3—WO_3$, avînd ca anolit eutecticul LiCl—KCl şi drept catolit amestecul $K_2Cr_2O_7—K_2CrO_4—LiCl$.

Celulele sînt de tip deschis, cu un port electrod dublu în formă de ochelar, pe care s-au depus straturile active anodic şi catodic (fig. 1), ce fac parte din două celule învecinate. Această structură elimină necesitatea efectuării unor suduri prin puncte la montarea celulelor în baterie, ceea ce simplifică asamblarea bateriilor şi contribuie la creşterea fiabilităţii acestora.

Structura unei celule (fig. 2) poate fi schematizată astfel:

$$A \mid E \mid D \mid C$$

unde:

A este anodul (electrodul negativ), care se realizează din materiale ce îndeplinesc următoarele condiţii: electronegativitate ridicată; producerea unor cationi cu mobilitate mare; stablilitate la temperatura de lucru.

De obicei, se utilizează metalele alcaline, metalele alcalino-pămîntoase sau aliaje binare ale acestora. Pentru celulele studiate, anodul a fost realizat din

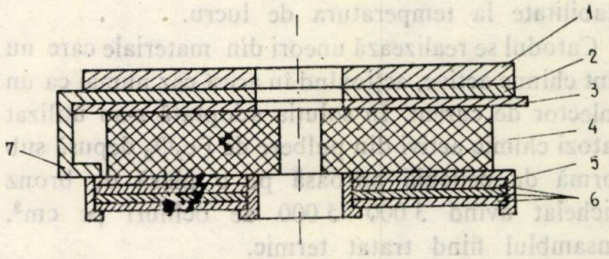


Fig. 1. Portelectrod dublu cu element de încălzire:
1 — anod (electrod negativ) din pulbere de LiAl presata; *2* — suport anodic din folie de aluminiu; *3* — disc încărcare termică; *4* — element de încălzire; *5* — suport catodic casetă din folie de fier nichelată; *6* — catod (electrod pozitiv) din pulbere de Fe_2O_3 şi W_2O_3 pe plase din bronz nichelat (3 000—5 000 ochiuri/cm^2); *7* — sudura electrică prin puncte.

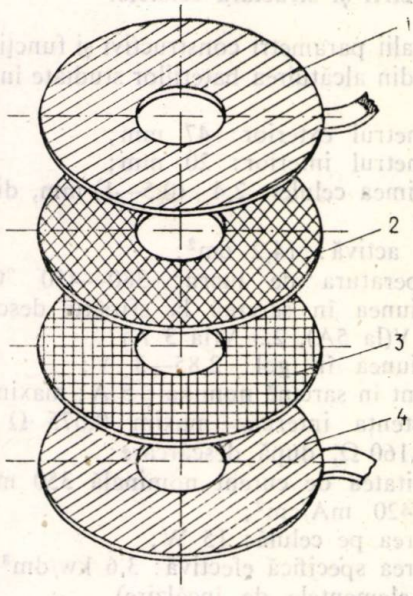


Fig. 2. Structura celulei:
1 — catod pe suport casetă cu plase din bronz nichelat; *2* — disc catolit (depolarizant); *3* — disc anolit (electrolit); *4* — anod pe suport disc.

aliaj LiAl, preparat pirometalurgic conform unei soluții originale [4], măcinat și compactizat sub presiune pe un portelectrod din folie de aluminiu.

E — electrolitul (anolitul), realizat din materiale cu: conductivitate ionică ridicată (1 —1000 S/m); conductivitate electronică redusă; solubilitate mică pentru materialul electrozilor; solubilitate mare pentru produsele de reacție; stabilitate termică și chimică; constante de difuziune mari ale speciilor ionice active. S-a ales eutecticul LiCl—KCl, avînd punctul de topire la 352 °C, impregnat într-un disc de pînză de sticlă care are și rolul de separator.

D — depolarizantul (catolitul), care trebuie să îndeplinească următoarele condiții: potențial reducător reproductibil; rezistivitate redusă; polarizație mică; stabilitate adecvată în electrolit,
S-a ales un amestec de K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ și LiCl impregnat într-un disc de pînză de sticlă.

C — catodul (electrodul pozitiv), realizat dintr-un material cu: electropozitivitate ridicată; conductivitate electronică și ionică bună, porozitate adecvată; stabilitate la temperatura de lucru.

Catodul se realizează uneori din materiale care nu sînt chimic active, acționînd în acest caz numai ca un colector de curent. În soluția adoptată s-au utilizat catozi chimic activi din pulbere de Fe_2O_3 depusă sub formă de peliculă poroasă pe o plasă de bronz nichelat avînd 3 000—5 000 de ochiuri pe cm², ansamblul fiind tratat termic.

Regimul termic al celulelor este asigurat de un sistem de discuri de încălzire, dispuse în interiorul portelectrozilor dubli, în contact cu fețele inactive ale acestora (fig. 1).

3. Structura bateriei

După cum se arată în figura 3, ansamblul bateriei este alcătuit dintr-o stivă de celule plasate într-o carcasă de oțel etanșă și izolată termic. Stiva este alcătuită din portelectrozi dubli, în interiorul cărora se află discurile de încălzire și între care sînt dispuse discurile de anolit și catolit. Stiva se încheie, la cele două capete, cu cîte un electrod terminal simplu. Peretele interior al carcasei este izolat electric și termic față de stiva de celule. Portelectrozii și discurile de încălzire au orificii centrale circulare, care împreună determină un canal pentru propagarea flacării la amorsarea bateriilor. Filamentul electric și sistemul de amorsare sînt plasate în acest canal central. Bornele electrice ale bateriei, prevăzute cu treceri electrice izolante și etanșe, sînt dispuse pe capacul superior. Bornele sistemului de amorsare sînt conectate la treceri electrice similar cu trecerile polilor bateriei. Etanșarea carcasei este asigurată de un sistem de garnituri de teflon, un cordon de sudură și un strat de protecție din rășină. Pentru izolația termică se utilizează azbest, straturi de mică și teflon. Numărul de celule într-o baterie variază în funcție de tensiunea dorită.

Structura stivei dintr-o baterie termochimică se poate schematiza astfel:

— Izolație electrică și termică superioară.
— Sistem de amorsare și element de încălzire termal.
— Izolație termică cu canal.
— Sistem de moderare/stabilizare termică:
  — anod terminal;
  — anolit;
  — catolit.

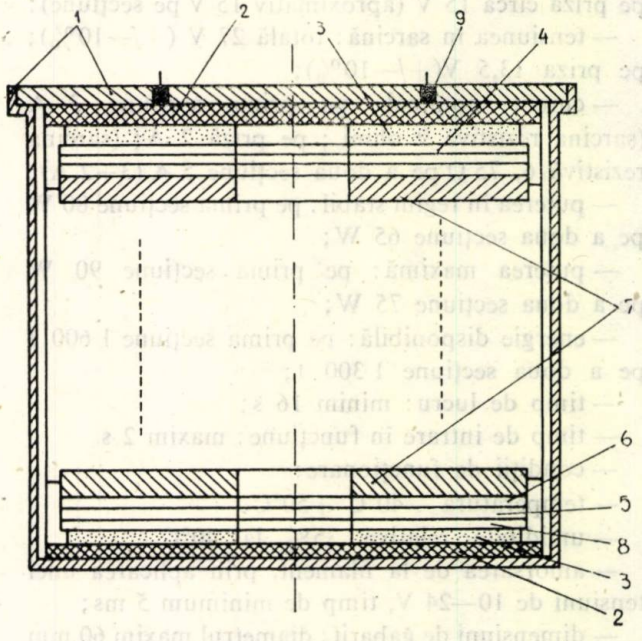
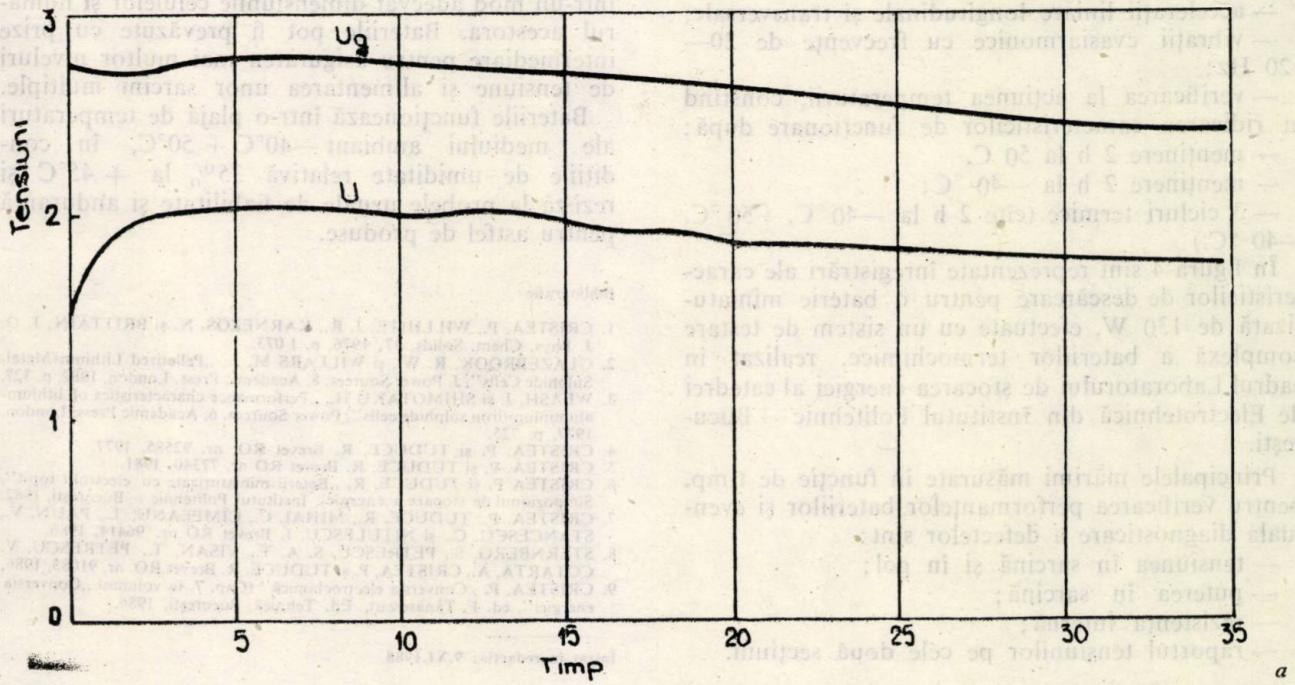


Fig. 3. Secțiune prin baterie:
1 — carcasa cu capac din oțel inoxidabil sudat; *2* — izolații termice terminale; *3* — elemente de încălzire terminale; *4* — electrod terminal superior; *5* — disc anolit; *6* — disc catolit; *7* — portelectrozi dubli; *8* — electrod terminal inferior; *9* — trecere electrică izolantă și etanșă.

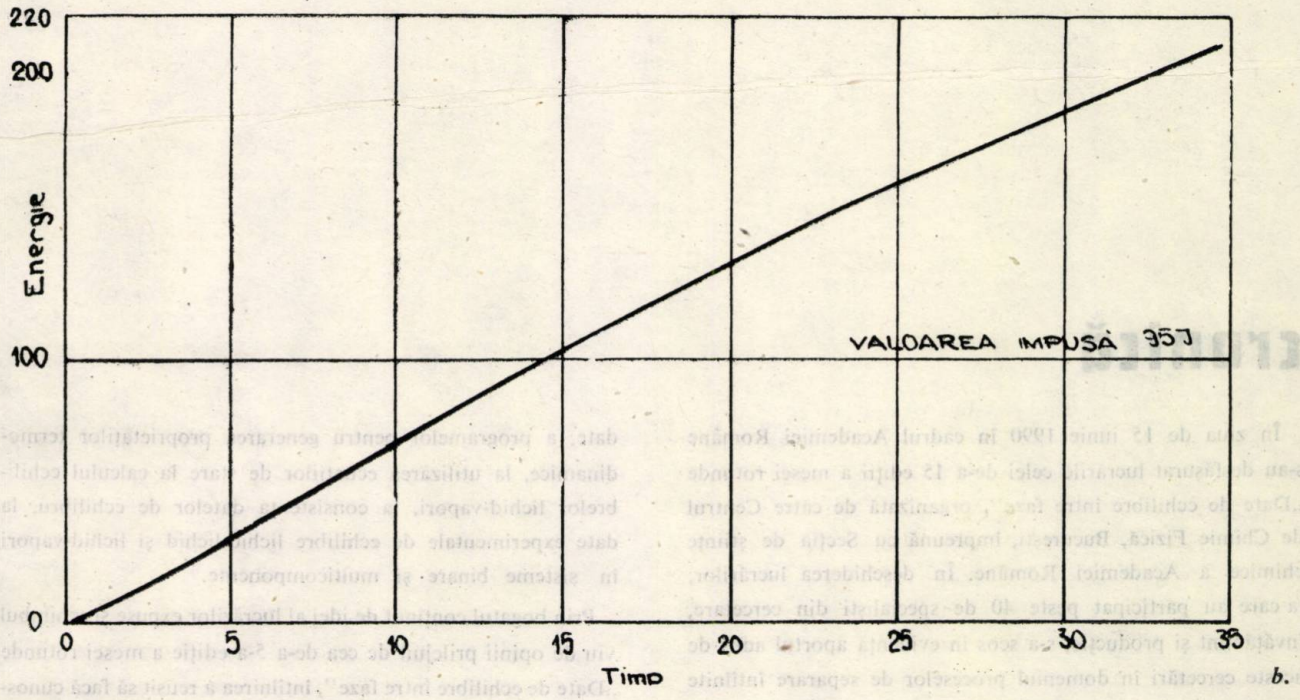
— Portelectrod dublu cu element de încălzire:
  — anolit;
  — catolit.
— Portelectrod dublu cu element de încălzire:
  — anolit;
  — catolit.
— Portelectrod dublu cu element de încălzire:
  — anolit;
  — catolit;
  — catod terminal.
— Sistem de moderare / stabilizare termică.
— Izolație termică cu canal.
— Element de încălzire terminal.
— Izolație electrică și termică inferioară.

4. Testarea bateriilor

Caracterizarea performanțelor bateriilor și diagnosticarea eventualelor abateri de la tehnologia de fabricație (sau, în faza de elaborare a proiectului, stabilirea modalităților de asigurare a performanțelor impuse), se bazează pe ridicarea caracteristicilor



a



b

Fig. 4. Înregistrări ale testării unei celule (încălzire în microcuptor stabilizat termic) în funcție de timp (durata de funcționare impusă 16 s):
1 — tensiune în gol și în sarcină; *2* — energia utilă (în sarcină).

bateriilor cu un sistem de testare complexă asistată de un microcalculator, dublată de o serie de probe de fiabilitate și anduranță incluzînd:

— verificarea aspectului componentelor și a ansamblului;

— verificarea structurii bateriei asamblate prin control Roentgen;

— verificarea rezistenței de izolație între terminalele bateriei și carcasa metalică: minimum 20 Ω;

— verificarea la acțiunea factorilor mecanici:

— șocuri singulare pe trei axe ortogonale;

— șocuri periodice pe cele trei axe;

— accelerații liniare longitudinale și transversale;

— vibrații cvasiarmonice cu frecvențe de 20—120 Hz;

— verificarea la acțiunea temperaturii, constînd în ridicarea caracteristicilor de funcționare după:

— menținere 2 h la 50 C,

— menținere 2 h la —40 °C;

— 3 cicluri termice (cîte 2 h la —40 °C, +50 °C, —40 °C.)

În figura 4 sînt reprezentate înregistrări ale caracteristicilor de descărcare pentru o baterie miniaturizată de 130 W, efectuate cu un sistem de testare complexă a bateriilor termochimice, realizat în cadrul Laboratorului de stocarea energiei al catedrei de Electrotehnică din Institutul Politehnic — București.

Principalele mărimi măsurate în funcție de timp, pentru verificarea performanțelor bateriilor și eventuala diagnosticare a defectelor sînt:

— tensiunea în sarcină și în gol;

— puterea în sarcină;

— rezistența internă;

— raportul tensiunilor pe cele două secțiuni.

5. Concluzii

Au fost realizate baterii termochimice miniaturizate amorsabile termic cu declanșare electrică sau mecanică, cu celule bazate pe cuplul electrochimic:

$LiAl/LiCl—KCl/K_2Cr_2O_7—K_2CrO_4/Fe_2O_3—WO_3$.

Tensiunea în sarcină pe o celulă este la sfîrșitul perioadei active de minimum 2 V la o densitate de curent de 420 mA/cm² (6 A), respectiv, minimum 2, 3 V, la 350 mA/cm² (5 A).

Tensiunea totală a bateriei și curentul în sarcină pot fi reglate la necesitățile utilizatorului alegînd într-un mod adecvat dimensiunile celulelor și numărul acestora. Bateriile pot fi prevăzute cu prize intermediare pentru asigurarea mai multor niveluri de tensiune și alimentarea unor sarcini multiple.

Bateriile funcționează într-o plajă de temperaturi ale mediului ambiant —40°C + 50°C, în condițiile de umiditate relativă 35% la + 45°C și rezistă la probele uzuale de fiabilitate și anduranță pentru astfel de produse.

Bibliografie

1. CRISTEA, P., WILLHITE, J. R., KARNEZOS, N. și BRITTAIN, J. O. J. Phys. Chem. Solids, 37, 1976, p. 1 073.
2. GLAZEBROOK, R. W., și WILLARS M. J., „Pelletized Lithium-Metal-Sulphide Cells", J. Power Sources, 8, Academic Press, London, 1982, p. 327.
3. WLASH, J. și SHIMOTAKU H., „Performance characteristics of lithium-aluminium/iron sulphide cells", Power Sources, 6, Academic Press, London, 1977, p. 725.
4. CRISTEA, P. și TUDUCE, R. Brevet RO, nr. 92585, 1977.
5. CRISTEA, P. și TUDUCE, R. Brevet RO nr. 77340, 1981.
6. CRISTEA P. și TUDUCE, R. „Baterii miniaturizate cu electrolit topit". Simpozionul de stocare a energiei, Institutul Politehnic — București, 1982.
7. CRISTEA, P., TUDUCE, R., MIHAI, C., CÎMPEANU, L., PĂUN, V., STANCESCU, C., și NITULESCU, I. Brevet RO nr. 96414, 1986.
8. STERNBERG, S., PETRESCU, S. A. T., VISAN, T., PETRESCU, V. COTARTA, A., CRISTEA, P. și TUDUCE, R. Brevet RO. nr. 91085, 1986,
9. CRISTEA, P. „Conversia electrochimică" (Cap. 7. în volumul „Conversia energiei", ed. F. Tănăsescu), Ed. Tehnică, București, 1986.

Intrat în redacție: 9.XI.1988

cronică

În ziua de 15 iunie 1990 în cadrul Academiei Române s-au desfășurat lucrările celei de-a 15 ediții a mesei rotunde „Date de echilibre între faze", organizată de către Centrul de Chimie Fizică, București, împreună cu Secția de științe chimice a Academiei Române. În deschiderea lucrărilor, la care au participat peste 40 de specialiști din cercetare, învățămînt și producție, s-a scos în evidență aportul adus de aceste cercetări în domeniul proceselor de separare întîlnite atît de des în cadrul tehnologiilor chimice.

Principalele aspecte dezbătute cu ocazia acestei ediții s-au referit la utilizarea calculatoarelor la realizarea de bănci de date, a programelor pentru generarea proprietăților termodinamice, la utilizarea ecuațiilor de stare la calculul echilibrelor lichid-vapori, la consistența datelor de echilibru, la date experimentale de echilibre lichid-lichid și lichid-vapori în sisteme binare și multicomponente.

Prin bogatul conținut de idei al lucrărilor expuse și schimbul viu de opinii prilejuit de cea de-a 5-a ediție a mesei rotunde „Date de echilibre între faze", întîlnirea a reușit să facă cunoscute realizările diferitelor colective.

D. I. MARCHIDAN

LIVIU ONICIU
MARIA OLEA
MONICA SCHINTEIE

Reactor electrochimic pentru electrosinteza *p, p'*-diaminodibenzilului

C.Z.: 547.582.6:66.023.23

Sînt prezentate ecuațiile modelului care descrie reactorul electrochimic, utilizat la electroreducerea p,p'-*dinitrodibenzilului la* p,p'-*diaminodibenzil. Pe baza acestui model sînt determinate valorile parametrilor necesari la dimensionarea reactorului electrochimic de tip filtru-presă compartimentat.*

The equations of the model describing the electrochemical reactor, used for the p,p'-dinitrobenzyle electroreduction to p,p'-diaminodibenzyle are described. According to this model the values of the parameters necessary to the design of the reactor are determined.

Даются уравнения модели, описывающей электрохимический реактор, используемый для электровосстановления n.n'-динитродибензила до n,n'-диаминодибензила. На основе этой модели определены значения параметров необходимых для расчёта электрохимического реактора типа фильтрпресса с отсеками.

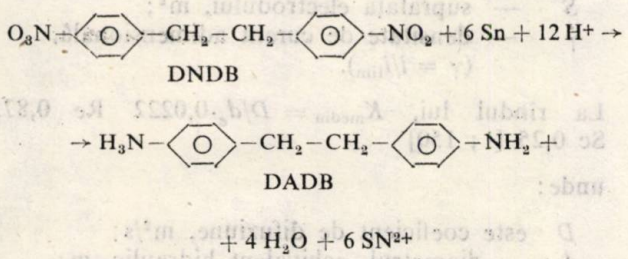
Lucrarea își propune dimensionarea reactorului electrochimic folosit la electroreducerea *p,p'*-dinitrodibenzilului (DNDB) la *p,p'*-diaminodibenzil (DADB), pe baza unui model matematic.

DADB, intermediar esențial în fabricarea materialelor poliuretanice, destinate înlocuitorilor de piele, se produce în prezent prin reducere chimică (procedeul Béchamp). Avîndu-se în vedere dezavantajele acesteia din urmă, s-a încercat reducerea DNDB în varianta electrochimică, net superioară.

În laborator, reacția de electroreducere s-a efectuat într-un reactor de tip filtru-presă, compartimentat, echipat cu electrozi monopolari (în varianta industrială electrozii vor fi bipolari), cu recircularea totală externă a electrolitului (fig. 1).

În prezența catodului din Sn, are loc, de fapt, o electroreducere mediată, cu următoarele etape, puse în evidență de studiile de voltametrie ciclică:

— o etapă electrochimică de reducere a DNDB la DADB:



— și alta, tot electrochimică, de regenerare a staniului elementar:

$$6\ Sn^{2+} + 12\ e^- \rightarrow 6\ Sn$$

La dimensionarea reactoarelor electrochimice, se cer elucidate efectele specifice cîmpului electric, precum și relația supratensiune/suprapotențial — densitate de curent, electrocataliză, și se cer exprimate opțiuni pentru tipul de electrozi (mono- sau bipolari), pentru tipul de reactor, pentru genul de separator interpolar (dacă e necesar) etc.

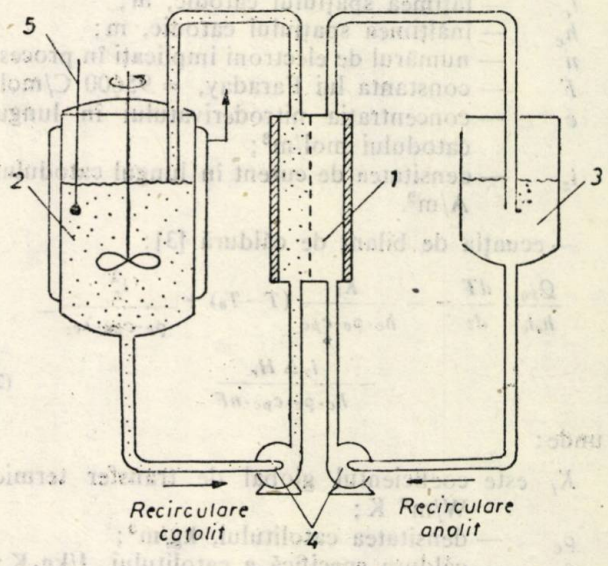


Fig. 1:
1 — reactor electrochimic; *2* — catolit; *3* — anolit; *4* — pompe; *5* — termometru.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, ing. MARIA OLEA și ing. MONICA SCHINTEIE, Universitatea Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Datorită slabei solubilități a nitroderivatului chiar și în solvenți organici (etanol aici), reacția are loc în mediu eterogen (suspensie), trebuie luate în considerare și efectele nedorite care s-ar putea ivi prin sedimentare.

Pentru elaborarea modelului matematic care să permită dimensionarea reactorului, s-au avut în vedere următoarele:

1. Viteza procesului este influențată de: concentrația nitroderivatului, viteza de transport a speciilor active prin electrolit spre interfața electrodică, viteza etapei de reducere a DNDB.

Lucrînd în condiții care asigură solubilitatea maximă a nitroderivatului, s-a constatat că *edv* (etapă determinantă de viteză). este difuziunea și nu reacția de reducere (s-a determinat energia de activare a procesului care este sub 10 kcal/mol și de asemenea s-a remarcat efectul benefic al agitării).

2. Efectuînd determinări ale duratelor de staționare (DDS) se constată că reactorul supus studiului poate fi asimilat, la o singură trecere prin el, cu un reactor cu deplasare, în care, însă, curgerea este dispersată.

3. Operarea pe ansamblu este discontinuă, recircularea fondului electrolitic făcîndu-se pînă la transformarea totală a DNDB.

4. Dimensiunile electrozilor și distanța interpolară sînt cunoscute.

Într-o primă aproximație se va neglija efectul dispersiei asupra curgerii prin reactor. În felul acesta, pentru o operare galvanostatică, ecuațiile care descriu comportarea reactorului, scrise pe un element de volum de reactor (de lungime dz), în aproximația stării staționare, sînt:

— ecuația de bilanț de masă (pentru spațiul catodic):

$$\frac{Q_{v_0}}{h_c l_c}\frac{dc}{dz} = -\frac{i_z}{h_c n F} \tag{1}$$

unde:

Q_{v_0} este debit volumetric de alimentare, m³/s;
l_c — lățimea spațiului catodic, m;
h_c — înălțimea spațiului catodic, m;
n — numărul de electroni implicați în proces;
F — constanta lui Faraday, = 95600 C/mol;
c — concentrația nitroderivatului în lungul catodului mol/m³;
i_z — densitatea de curent în lungul catodului, A/m².

— ecuația de bilanț de căldură [3]:

$$\frac{Q_{v_0}}{h_c l_c}\cdot\frac{dT}{dz} = -\frac{K_t}{h_c\cdot\rho_c\cdot c_{pc}}(T-T_a) + \frac{i_z^2}{\rho_c\cdot c_{pc}\cdot\lambda_{cz}} - \frac{i_z\Delta H_r}{h_c\cdot\rho_c\cdot c_{pc}\cdot nF} \tag{2}$$

unde:

K_t este coeficientul global de transfer termic, W/m² K;
ρ_c — densitatea catolitului, kg/m³;
c_{cp} — căldura specifică a catolitului, J/kg·K;
λ_{cz} — conductivitatea catolitului în lungul reactorului, $\Omega^{-1}m^{-1}$;
T_a — temperatura mediului ambiant, K;
T — temperatura în lungul catodului, K;
ΔH_r — căldura reacției de la electrod, J/mol.

— ecuația de bilanț de potențial [1]:

$$\frac{dE_B}{dz} = E^0_{min} + a_a + b_c \ln i_z + (a + b_c \ln i_z) + \frac{i_z h_c}{\lambda c_z} + \frac{i_z h_a}{\lambda a_z} + \frac{i_z g_d}{\lambda d_z} \tag{3}$$

unde:

E^0_{min} este potențial minim necesar reacției electrochimice, unde

$$E^0_{min} = \frac{|\Delta G^0|}{nF} \tag{V}$$

a și b — constante empirice în ecuația Tafel cu indice a = pentru anod și c = pentru catod;
g_d — grosimea diafragmei, m;

Se poate determina și conversia la o trecere: [1]

$$\xi = 1 - \exp.\left\{\frac{-K_{mediu}\, l_c L_c}{Q_{v_0}}\right\} \tag{14}$$

unde:

K_{mediu} este coeficient mediu de transfer de masă, m/s;
L_c — lungimea catodului, m

și atunci, variația lui i_z cu lungimea electrodului poate fi obținută ca o primă aproximație, din ecuația (1).

Rezolvînd, printr-o metodă numerică adecvată (ex. Runge-Kutta [11]) sistemul format din ecuațiile diferențiale (1), (2) și (3) se obțin profiluri de densitate de curent, de temperatură și de potențial în lungul reactorului.

De o mai mare importanță pentru autori a fost însă, determinarea timpului necesar transformării unei cantități date, t_r, avînd în vedere că, pe ansamblu, operarea este discontinuă.

În această situație [1]

$$t_r = -\frac{V_c}{K_{mediu}\cdot S}\int_{c_0}^{c}\frac{dc}{\gamma\cdot c} \tag{5}$$

unde:

V_c este volum de catolit, m³;
S — suprafața electrodului, m²;
γ — densitate de curent adimensională, ($\gamma = i/i_{lim}$).

La rîndul lui, $K_{mediu} = D/d_e \cdot 0{,}0222\ Re\ 0{,}875\ Sc\ 0{,}25$ [1; 150]

unde:

D este coeficient de difuziune, m²/s;
d_e — diametrul echivalent hidraulic, m;
Re — 1000 (curgere turbulentă);

$Sc = \frac{\eta_c}{\rho_c\cdot D}$ (η_c = viscozitatea dinamică a catolitului, Pa.s)

Tabelul 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DIMENSIONAREA REACTORULUI ELECTROCHIMIC

l_c, m	L_c, m	h_c, m	V_c, m³	C_o, mol/l	C, mol/l	S_c, m²	D, m²/s	K_{med}, m/s	t_r, h
5,5	1,1	$3 \cdot 10^{-3}$	0,7069	$33{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}376 \cdot 10^{-4}$	0,856	$3{,}686 \cdot 10^{-10}$	$6{,}889 \cdot 10^{-4}$	2,56

$$i_{lim} = 0{,}66\ zFDc\ (\eta_c/D)^{0,33}\ (u/\eta_c \cdot L_c)^{0,5} \qquad (5)$$

unde u este viteza speciilor care difuzează, m/s.

Pentru a determina volumul de catolit, se calculează mai întîi viteza de sedimentare, spre a evita acest proces, $W_{catolit} > W_{sed}$ [6]:

$$W_{sed} = \sqrt[3]{\frac{Li\,\eta_c\,(\rho_{part} - \rho_c)\,g}{\rho_c^2}} \qquad (6)$$

unde Li este criteriul lui Liascenko; se citește dintr-o diagramă: Li, $\mathrm{Re} = f(Ar)$ [6].

Efectuînd toate calculele se obține un timp de reacție identic cu cel obținut experimental, în reactorul de laborator, ceea ce permite să se afirme că modelul construit este valabil. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Cunoscînd timpul de reacție se poate determina timpul unei șarje și numărul șarjelor pe zi, pentru prelucrarea unei cantități anuale impuse de DNDB și astfel procesul este complet dimensionat.

Bibliografie

1. PICKETT, D., „Electrochemical reactor design", Elsevier, Amsterdam 1977.
2. OLOMAN, C., Electrochem. Eng. Tech., II, **79**, 1983, p. 82.
3. FAHIDY, T., J. Appl. Electrochem., **16**, 1986, p. 250.
4. FAHIDY, T., Electrochim. Acta, **29**, 1984, p. 1 321; (10)
5. CLARKE, R. L. și WASSON, A. R., Electrochem. Eng. And Tech., II, **79**, 1983, p. 56.
6. PAVLOV, C. F. și colab., „Procese și aparate în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1981.
7. ONICIU, L. și CONSTANTINESCU, E., „Electrochimie și coroziune", EDP, București, 1982.
8. FUMIO, H., „Electrode Processes and Electrochemical Engineering", Plenum Press, New York, 1985.
9. NIAC, G., și colab., „Formule, tabele și probleme de chimie fizică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
10. LUPUȘOR, G. și colab., „Ingineria sintezei intermediarilor aromatici" **1**, Ed. Tehnică, București, 1981.
11. BUCUR, C. M., „Metode numerice", Ed. Facla, Timișoara, 1973, (IVI).

Intrat în redacție: 16.VI.1989

recenzii

I. VELÉA și GH. IVĂNUȘ. **Monomeri de sinteză, I**, Ed. Tehnică, București, 1989, 395 pag.

Primul volum din cele două anunțate prezintă, într-o nouă variantă adusă la nivelul anilor 1984–1985, lucrarea „Tehnologia sintezei monomerilor" de I. Velea și R. Mihail apărută în anul 1966 în aceeași editură. După cum arată autorii în prefață, majoritatea monomerilor se obțin prin diverse sinteze, practic din aceleași resurse de materii prime — petrolul și gazele naturale — care alcătuiesc ceea ce numim generic petrochimia. Lucrarea, prin conținut — sinteza monomerilor de polimerizare, policondensare și poliadiție și modul de tratare — reprezintă o tehnologie chimică și petrochimică. Obținerea monomerilor pentru polimeri are, în ansamblul industriei chimice, o pondere însemnată.

Primul volum, din cele două anunțate, este structurat în trei mari capitole. Primul capitol — hidrocarburi — se ocupă de monomerii importanți ca etena, propena, alfa-olefinele, izobutena, butadiena, izoprenul, stirenul, derivații stirenului (metil-stiren, viniltoluenul, divinilbenzenul), ciclopentadiena — diciclopentadiena, ciclopentena.

Cel de-al doilea capitol tratează despre compușii halogenați cum sînt clorura de vinil, clorura de viniliden, cloroprenul, fluorura de vinil, fluorura de viniliden, tetrafluoretena.

Capitolul al treilea descrie monomerii — acizi și derivați — ca acrilonitrilul, metacrilonitrilul, acidul acrilic, acidul metacrilic și acetatul de vinil. La fiecare monomer se indică, după caz, posibilități de obținere, de separare a produselor, termodinamică și cinetică de formare, tehnologie, consumuri de materii prime și energie, condiții de calitate. La fiecare capitol se indică bibliografia. Lucrarea este completată cu numeroase grafice, tabele și scheme. În ansamblu, pe lîngă unele lucrări apărute în țară în ultimii ani, lucrarea pune la îndemîna specialiștilor care lucrează în domeniul obținerii monomerilor, dar și al polimerilor, din industria chimică, noi date utile în activitatea pe care o desfășoară. De asemenea, ea este utilă și studenților de la facultățile de profil, cît și altor categorii de specialiști.

C. A. COCIAȘU

IOAN N. TODEA
RADU Z. TUDOSE

Fluidizarea continuă cu contact diferențial

VI. Căderea de presiune

C.Z.: 66.096.5

Fluidizarea cu contact diferențial, o fenomenologie specifică a gazodinamicii solid—fluid, obținută într-un aparat de fluidizare de construcție nouă, se realizează prin curgerea în contracurent și în curent încrucișat a celor două faze: solid și fluid, solidul urmînd drumul elicoidal al suportului — care constituie, în același timp, distribuitorul pentru fluid. Prin această modalitate de curgere, înălțimea stratului de material poate fi menținută foarte mică cu implicații directe asupra consumului de energie la realizarea operației de fluidizare. Lucrarea prezintă un studiu al căderii de presiune în utilajul de fluidizare, atît în condiții statice, cît și dinamice, precum și influența diverșilor factori asupra acesteia.

The differential contact fluidization, a specific phenomenology of the solid-fluid gas dynamics, obtained in a new fuidization device, is done by the counter-current and cross current flow of the two phases, solid and fluid, the solid following the helical path of the support which also constitutes the fluid distributor. By this flow means, the height of the material bed is kept very low with direct implications on the energy consumption during the fluidization operation. The paper presents a study of the pressure drop in the fluidization equipment, both under static and under dynamic conditions, as well as the influence of the various factors on the pressure.

Флюидизация с дифференциальным контактом — специфическая феноменология газодинамики твердое тело-жидкость, полученная в аппарате для флюидизации новой конструкции, осуществляется путем течения обеих фаз-твердой и жидкой, противотоком и перекрестным потоком, причем твердая фаза следует эликоидальным путем носителя, который в то же время является распределителем для жидкости. Этот способ течения позволяет поддерживать очень небольшую высоту слоя материала, что прямо влияет на потребление энергии при осуществлении операции флюидизации. В работе представлено изучение потерь давления в аппарате для флюидизации, как в статических так и в динамических условиях, а также и влияния различных факторов на эти потери.

Prin structura și legile sale, stratul fluidizat — reprezintă o stare intermediară între două regimuri-limită: stratul fix și antrenarea pneumatică a particulelor solide, stare determinată de viteza agentului fluidizant [1—5].

Curgerea solidelor în stratul fluidizat, la anumite valori ale vitezei gazului, se desfășoară prin antrenarea lor, în sus, chiar deasupra distribuitorului, de către bulele de gaz (formînd „dîra" acestora); pe măsură ce se ridică, solidul este schimbat continuu cu altul „proaspăt" din emulsie. La partea de sus a stratului această dîră se contopește cu emulsia și coboară apoi în josul stratului.

Dr. ing. IOAN N. TODEA, Întreprinderea Chimică — Turda.
Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Chimie industrială.

Fluidizarea continuă cu contact diferențial implică o curgere specifică a solidului, deoarece dispare faza de bulă, rămînînd numai faza de emulsie și, în plus, apare o curgere suplimentară a acestuia. Ca urmare a acestor aspecte, curgerea solidelor, căderea de presiune și domeniul de existență a stratului fluidizat prezintă unele particularități [6].

Consumul de energie al fluidului pentru obținerea stării de fluidizare depinde direct de căderea de presiune a fluidului la trecerea prin strat. La rîndul ei, căderea de presiune depinde de dimensiunile și felul particulelor, de viteza, densitatea și viscozitatea fluidului și de factorii geometrici ai utilajului.

În lucrare se prezintă modul de variație a căderii de presiune în stratul fiuidizat cu contact diferențial pentru diferite condiții de operare și de material.

Partea experimentală

Instalaţia de fluidizare este alcătuită, în esenţă, dintr-o coloană clindrică, în interiorul căreia este montată o suprafaţă elicoidală din tablă perforată, pe care se află o sită metalică [6—7]. Unitatea de bază a suprafeţei elicoidale o constituie spira, iar ca parametri constructivi esenţiali—pasul şi diametrul acesteia. Pe direcţia radială a spirei apare o variaţie continuă a unghiului de înclinaţie, unghi a cărui valoare creşte de la exterior spre interior (variaţie parabolică a unghiului în raport cu raza).

La partea superioară a coloanei se alimentează continuu solidul, ce curge descendent pe o traiectorie elicoidală, iar la partea inferioară se introduce agentul gazos ce are o circulaţie verticală ascendentă. Instalaţia este dotată cu aparatură necesară măsurării debitelor de solid, ale agentului de fluidizare şi căderea de presiune pe întreaga coloană.

S-au utilizat trei suprafeţe elicoidale, fiecare prezentînd caracteristic pasul şi numărul de spire, astfel: $p_1 = 100$ mm şi $n_1 = 10$ spire; $p_2 = 70$ mm şi $n_2 = 14$ spire; $p_3 = 40$ mm şi $n_3 = 24$ spire.

Materialele solide au fost de diverse forme, dimensiuni şi densităţi. S-a lucrat cu nisip ($\rho_s = 2\,700$ kg/m³; $d_p = 0{,}16 \div 0{,}4$ mm), polietilenă ($\rho_s = 0{,}925$ kg/m³; $d_p = 3{,}5$ mm) şi electrocorindon ($\rho_s = 4\,000$ kg/m³; $\overline{d}_p = 1{,}6$ mm). Experimentările s-au făcut cu mai multe debite de solid, astfel: nisip — $Q_s = 6$; 17; 24; 29; 38 kg/h; polietilenă — $Q_s = 3{,}6$; 10; 13; 15 kg/h, iar pentru electrocorindon — $Q_s = 10$; 19; 25; 30; 38 kg/h.

În vederea determinării căderii de presiune în funcţie de viteza gazului, de pasul spirelor şi de natura materialului, s-a procedat după cum urmează.

S-a montat iniţial în coloană suprafaţa elicoidală cu $p_1 = 100$ mm, s-a alimentat cu un anumit tip de material, la un anumit debit de solid constant, şi s-a început introducerea agentului fluidizant. După ce coloana de fluidizare a fost adusă la regim normal de funcţionare, s-au oprit admisia aerului şi alimentarea cu material granular. În aceste condiţii, pe spirele din interiorul coloanei rămîne un strat de material corespunzător caracteristicilor materialelor (granulaţie şi formă) şi pasului.

În continuare s-a început alimentarea solidului, la debitul respectiv, şi s-a mărit progresiv debitul de aer, urmărindu-se variaţia căderii de presiune la manometrul diferenţial.

Experienţele s-au efectuat în mod similar cu celelalte debite de solid şi categorii de materiale, precum şi cu suprafeţele elicoidale de alt pas.

Interpretarea rezultatelor

Creşterea vitezei aerului determină o creştere continuă a căderii de presiune pînă la o limită corespunzătoare vitezei minime de fluidizare, v_{mf}, dependentă de debitul de solid, de pas şi de tipul de material folosit. De la această valoare, căderea de presiune rămîne aproape constantă pînă la atingerea vitezei maxime de fluidizare, v_M, sau de începere a antrenării. Intervalul dintre cele două extreme corespunde domeniului de fluidizare.

La viteze mai mari, în coloană apare fenomenul de „înec" şi căderea de presiune creşte semnificativ. Prin montarea unor şicane radiale între spirele coloanei [6], se pot evita elutrierea şi transportul pneumatic.

Pe prima parte a ramurii ascendente a curbelor căderii de presiune se localizează un punct în care începe curgerea solidelor, definit prin viteza medie $\overline{v}_0$, ca urmare a afînării stratului de material de către gaz şi a micşorării frecării solidului de spira — distribuitor (fig. 1).

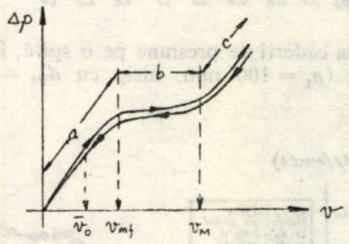


Fig. 1. Variaţia căderii de presiune în fluidizarea cu contact diferenţial şi vitezele critice.

Parcurgerea în sens descrescător a gamei de viteze, spre deosebire de fluidizarea clasică, conduce la o curbă care aproape se suprapune peste curba de variaţie a căderii de presiune în funcţie de viteza crescătoare a gazului, ceea ce dovedeşte că aşezarea iniţială a stratului original este reproductibilă; aceasta, datorită faptului că înălţimea stratului de material este foarte mică (fig. 1).

a. Influenţa pasului spirei asupra căderii de presiune

În figurile 2—5 se redau curbele experimentale de variaţie a căderii de presiune pe o spiră, Δp, în funcţie de viteza aerului şi de debitele de solid utilizate în experienţe, pentru suprafaţa elicoidală cu $p_1 = 100$ mm.

Interesantă apare variaţia diferenţei dintre căderea de presiune pe spira cu material şi pierderea de presiune pe spira liberă de material, respectiv căderea de presiune efectivă cauzată de stratul de

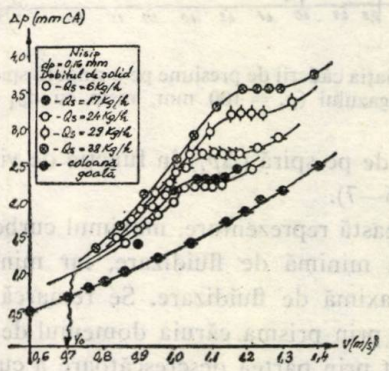


Fig. 2. Variaţia căderii de presiune pe o spiră, în funcţie de viteza gazului ($p_1 = 100$ mm, nisip cu $d_{p_1} = 0{,}160$ mm).

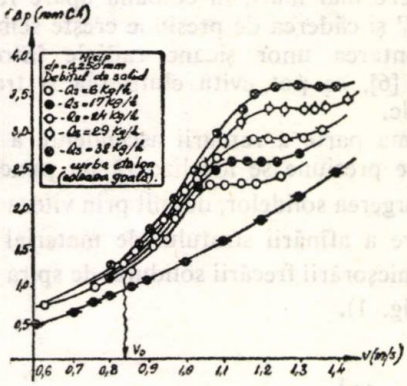


Fig. 3. Variaţia căderii de presiune pe o spiră, în funcţie de viteza gazului ($p_1 = 100$ mm, nisip cu $d_{p_2} = 0{,}250$ mm).

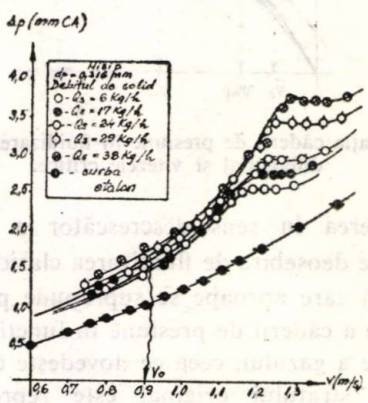


Fig. 4. Variaţia căderii de presiune pe o singură spiră în funcţie de viteza gazului ($p_1 = 100$ mm, nisip cu $d_{p_3} = 0{,}315$ mm).

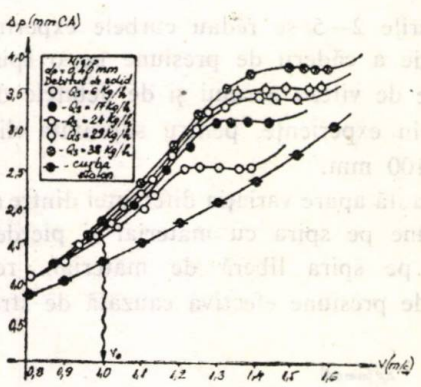


Fig. 5. Variaţia căderii de presiune pe o singură spiră în funcţie de viteza gazului ($p_1 = 100$ mm, nisip cu $d_{p_4} = 0{,}4$ mm).

material de pe spiră (Δp_1) în funcţie de viteza gazului (fig. 6—7).

În această reprezentare, maximul curbei coincide cu viteza minimă de fluidizare, iar minimul — cu viteza maximă de fluidizare. Se remarcă un profil deosebit, prin prisma căruia domeniul de fluidizare este redat prin partea descrescătoare a curbei, între maximul şi minimul acesteia, indicat prin suprafaţa haşurată.

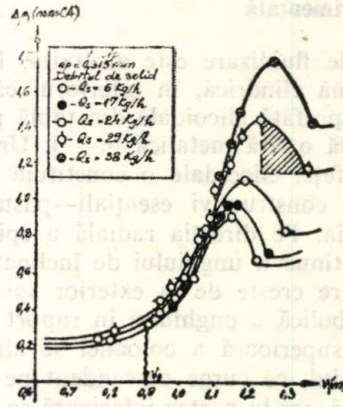


Fig. 6. Variaţia căderii de presiune efective pe stratul de material în funcţie de viteza gazului ($p_1 = 100$ mm, nisip cu $d_{p_1} = 0{,}315$ mm).

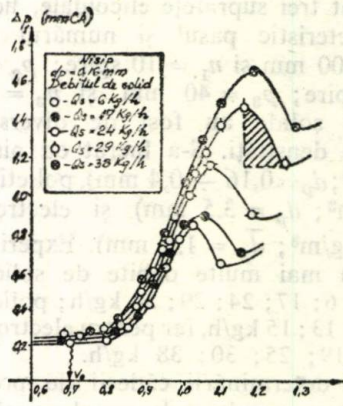


Fig. 7. Variaţia căderii de presiune efective pe stratul de material, în funcţie de viteza gazului ($p_1 = 100$ mm, nisip cu $d_{p_1} = 0{,}160$ mm) .

În figurile 8 şi 9 se reprezintă variaţia căderii de presiune pe o spiră, respectiv căderea de presiune efectivă, în funcţie de viteza gazului şi de diametrul granulelor de nisip, la un debit de solid constant; se remarcă creşterea căderii de presiune cu creşterea diametrului particulelor. Totodată, se indică un interval al vitezei incipiente de curgere a solidului ($\overline{v}_0 \cong 0{,}7 \div 1{,}0$ m/s), deoarece curgerea acestor particule este dependentă de mărimea lor.

Prin restrîngerea datelor experimentale, pentru toate categoriile de nisip încercate la cele cinci debite de solid, se prezintă în tabelul 1 intervalul domeniului de fluidizare şi căderea de presiune corespunzătoare.

Din figurile 2—5 şi tabelul 1 se observă creşterea valorii căderii de presiune, pe intervalul domeniului de fluidizare, odată cu creşterea diametrului particulelor de acelaşi tip de material şi a debitului de solid. De asemenea, valorile vitezelor minime şi maxime de fluidizare cresc cu creşterea diametrului şi a debitului de solid.

Folosind suprafaţa elicoidală cu pasul de 70 mm, curbele experimentale de variaţie a căderii de presiune au formă asemănătoare cu curbele obţinute pe coloane cu alt pas.

Tabelul 1

CĂDEREA DE PRESIUNE PE O SPIRĂ ŞI VITEZELE DE FLUIDIZARE ÎN COLOANA CU $p_1 = 100$ mm, PENTRU NISIP

Nr. crt.	Debitul de solid, kg/h	$dp_1 = 0{,}160$ mm		$dp_2 = 0{,}250$ mm		$dp_3 = 0{,}315$ mm		$dp_4 = 0{,}40$ mm	
		$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA
1	6	1,027–1,10	2,2	1,065–1,190	2,3	1,141–1,217	2,6	1,210–1,380	2,6
2	17	1,065–1,160	2,3	1,122–1,236	2,6	1,179–1,293	2,8	1,290–1,426	3,2
3	24	1,096–1,179	2,6	1,179–1,312	2,9	1,198–1,312	3,0	1,400–1,560	3,5
4	29	1,160–1,274	3,2	1,217–1,369	3,3	1,217–1,358	3,5	1,440–1,565	3,6
5	38	1,179–1,293	3,5	1,236–1,400	3,6	1,250–1,369	3,8	1,480–1,580	3,9

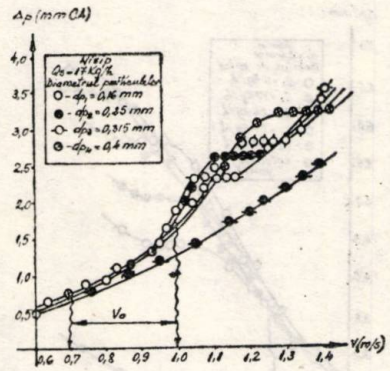


Fig. 8. Variaţia căderii de presiune pe o spiră în funcţie de viteza gazului ($Q_S = 17$ kg/h, $p_1 = 100$ mm).

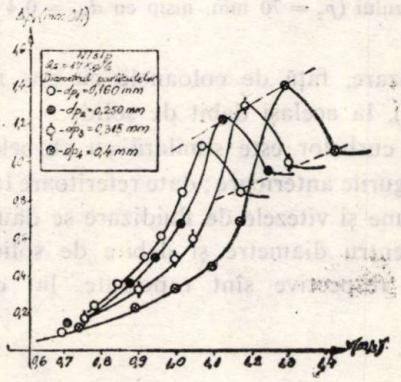


Fig. 9. Variaţia căderii de presiune efective în funcţie de viteza gazului ($Q_s = 17$ kg/h, $p_1 = 100$ mm).

În figurile 10—13 se prezintă variaţia căderii de presiune în funcţie de viteza agentului fluidizant în coloana cu pasul de 70 mm, pentru diferite debite şi diametre de nisip, iar în tabelul 2 se redau valoric vitezele—limită ale domeniului de fluidizare, precum şi căderile de presiune aferente stării de fluidizare.

Se constată, atît din figurile 10—13, cît şi din tabelul 2, prin comparare cu figurile 2—5 şi tabelul 1, că atît căderea de presiune, corespunzătoare domeniului de fluidizare, cît şi vitezele minime şi maxime de fluidizare, la acelaşi debit şi diametru de particule, cresc cu scăderea pasului.

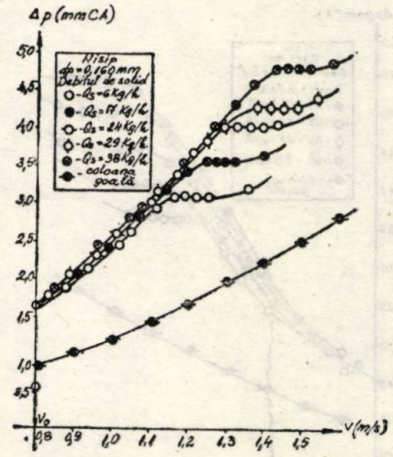


Fig. 10. Variaţia căderii de presiune în funcţie de viteza gazului ($p_2 = 70$ mm, nisip cu $d_{p_1} = 0{,}160$ mm).

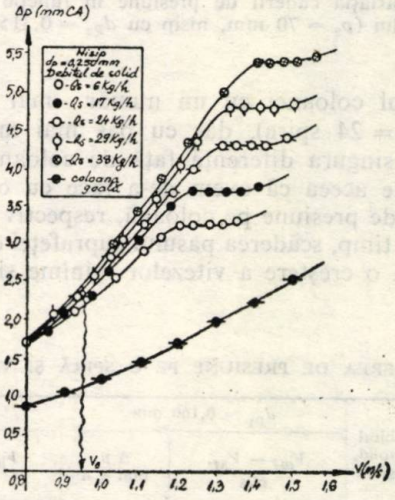


Fig. 11. Variaţia căderii de presiune în funcţie de viteza gazului ($p_2 = 70$ mm, nisip cu $d_{p_2} = 0{,}250$ mm).

Legătura dintre viteza agentului de fluidizare şi căderea de presiune efectivă în strat (Δp_1), pe spiră, se reliefează prin curbe identice ca formă cu cele din figurile 6—7, doar că valoarea căderii de presiune este mai mare pentru pasul p_2, decît pentru pasul p_1, explicabil prin grosimea stratului de material, care este mai mare pentru un pas mai mic.

Tabelul 2

CĂDEREA DE PRESIUNE PE O SPIRĂ ŞI VITEZELE DE FLUIDIZARE ÎN COLOANA CU p_2 = 70 mm, PENTRU NISIP

Nr. crt.	Debitul de solid, kg/h	dp_1 = 0,160 mm		dp_2 = 0,250 mm		dp_3 = 0,315 mm		dp_4 = 0,40 mm	
		$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA
1	6	1,160–1,250	3,07	1,198–1,312	3,23	1,280–1,400	3,7	1,369–1,484	4,16
2	17	1,250–1,312	3,53	1,236–1,358	3,7	1,388–1.484	4,15	1,426–1,522	4,42
3	24	1,293–1,388	4,0	1,312–1,426	4,3	1,420–1,560	4,6	1,484–1,579	4,75
4	29	1,388–1,484	4,3	1,331–1,445	4,77	1,460–1,580	5,07	1,598–1,693	5,15
5	38	1,426–1,522	4,76	1,400–1,503	5,38	1,520–1,640	5,54	1,693–1,788	5,85

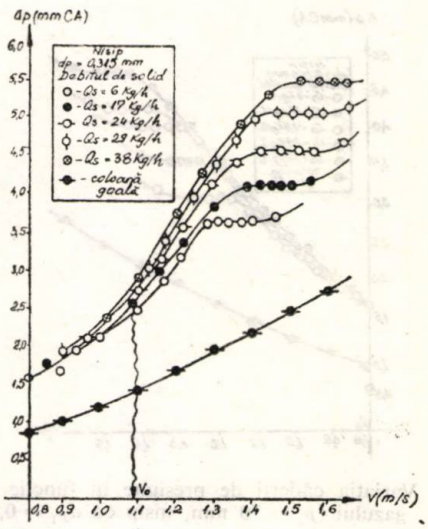


Fig. 12. Variaţia căderii de presiune în funcţie de viteza gazului (p_2 = 70 mm, nisip cu d_{p_3} = 0,315 mm).

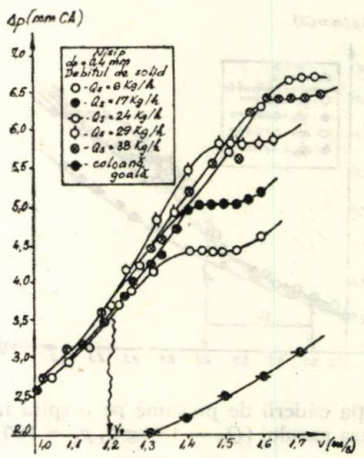


Fig. 13. Variaţia căderii de presiune în funcţie de viteza gazului (p_2 = 70 mm, nisip cu d_{p_4} = 0,4 mm).

În cazul coloanei cu un număr mai mare de spire (n_3 = 24 spire), dar cu pas mai mic (p_3 = 40 mm), singura diferenţă faţă de coloanele anterioare este aceea că avem de-a face cu o creştere a căderii de presiune pe coloană, respectiv pe spire. În acelaşi timp, scăderea pasului suprafeţei elicoidale determină o creştere a vitezelor minime şi maxime de fluidizare, faţă de coloanele cu pas mai mare (p_2 şi p_2), la acelaşi debit de solid.

Alura curbelor este similară cu curbele prezentate în figurile anterioare; date referitoare la căderea de presiune şi vitezele de fluidizare se dau în tabelul 3, pentru diametre şi debite de solid diferite (valorile respective sînt raportate la o singură spiră).

Tabelul 3

CĂDEREA DE PRESIUNE PE O SPIRĂ ŞI VITEZELE DE FLUIDIZARE ÎN COLOANA CU p_3 = 40 mm, PENTRU NISIP

Nr. crt.	Debitul de solid, kg/h	d_{p_1} = 0,160 mm		d_{p_2} = 0,250 mm		d_{p_3} = 0,315 mm		d_{p_4} = 0,4 mm	
		$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA	$V_{mf} - V_M$, m/s	Δp, mm CA
1	6	1,274–1,369	3,25	1,312–1,426	3,75	1,426–1,522	4,15	1,369–1,579	4,75
2	17	1,312–1,400	3,56	1,369–1,484	4,12	1,500–1,600	4,40	1,503–1,598	5,34
3	24	1,358–1,464	4,08	1,400–1,522	4,5	1,560–1,650	4,75	1,560–1,670	6,28
4	29	1,400–1,522	4,5	1,445–1,541	4,92	1,598–1,690	5,15	1,617–1,730	6,92
5	38	1,464–1,579	5,2	1,484–1,598	5,42	1,630–1,750	5,82	1,710–1,840	7,16

O reprezentare a căderii de presiune în stratul de material, pentru același debit de solid, același material și pasul suprafeței elicoidale diferit, este dată în figura 14.

Se reliefează faptul că la un pas egal cu zero, adică un strat fluidizat cu distribuitor orizontal, acesta va prezenta o anumită cădere de presiune determinată de diametrul particulelor și de înălțimea stratului de material. Pe măsură, însă, ce pasul spirelor crește, deci unghiul de înclinație al distribuitorului pentru gaz și al suportului pentru solid cresc, grosimea materialului scade, scăzînd corespunzător și căderea de presiune.

Din punct de vedere economic, este indicat, deci, a se lucra cu pas mare, cînd căderea de presiune în strat este foarte mică. Desigur, explicația fenomenului constă în aceea că la un pas suficient de mare înclinația spirei depășește valoarea unghiului

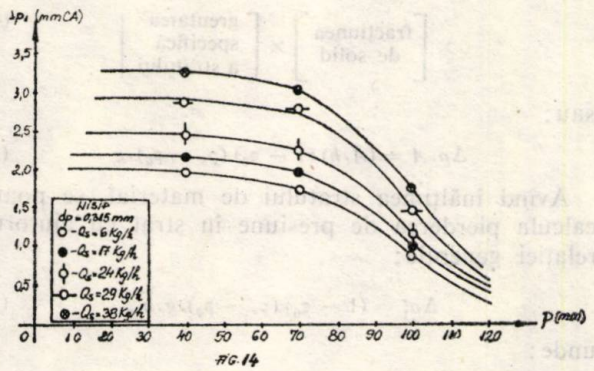


Fig. 14. Dependența căderii de presiune în stratul de material, de pasul suprafeței elicoidale, la viteza minimă de fluidizare.

de frecare și de taluz, cînd particulele alunecă singure, fără a fi necesară acțiunea agentului de fluidizare asupra acestora.

b. Influența naturii materialului asupra căderii de presiune în coloane

Utilizînd cele trei coloane și diferite materiale solide, s-a urmărit dependența căderii de presiune de diametrul și densitatea particulelor.

În cazul polietilenei, deosebirea care apare față de nisip constă în valoarea mai mare a căderii de presiune efective în strat (Δp_1), pe intervalul domeniului de fluidizare. Corespunzător cu această diferență se observă și creșterea vitezelor minime și maxime de fluidizare (tabelul 4) (fig. 15).

Explicația acestor creșteri se găsește în diametrul particulelor de polietilenă, care este de aproximativ 10 ori mai mare decît la particulele de nisip și, deci, sînt necesare cantități de mișcare (impulsuri) mai mari, transferate de la fluid la particule.

Electrocorindonul, un material cu o densitate foarte mare și cu un diametru mediu al particulelor de circa cinci ori mai mare decît al nisipului, prezintă pentru toate suprafețele elicoidale studiate o alură a variației căderii de presiune identică cu cele două materiale (fig. 16).

Valorile vitezelor critice și ale căderii de presiune pentru acest material sînt trecute în tabelul 5.

Din analiza prezentată se poate conchide că variația căderii de presiune în funcție de viteza gazului se redă printr-o familie de curbe de forma generală dată în figura 1. Pentru ramurile ascendente „*a*" și „*c*", deci în afara domeniului de flui-

Tabelul 4

CĂDEREA DE PRESIUNE PE O SPIRĂ ȘI VITEZELE DE FLUIDIZARE PENTRU POLIETILENĂ

Nr. crt.	Debitul de solid, kg/h	$p_1 = 100$ mm		$p_2 = 70$ mm		$p_3 = 40$ mm	
		$v_{mf} - v_M$, m/s	Δp, mm CA	$v_{mf} - v_M$, m/s	Δp, mm CA	$v_{mf} - v_M$, m/s	Δp, mm CA
1	3,6	1,71–1,8	5,8	1,9 –1,97	7,8	2,093–2,17	9,1
2	10	1,76–1,88	6,6	1,99–2,074	9,3	2,19–2,26	11,5
3	13	1,80–1,97	7,2	2,05–2,11	10,3	2,24–2,32	13,3
4	15	1,86–2,00	7,9	2,09–2,19	11,4	2,28–2,38	14,8

Tabelul 5

CĂDEREA DE PRESIUNE PE O SPIRĂ ȘI VITEZELE DE FLUIDIZARE, ÎN COLOANE, PENTRU ELECTROCORINDON

Nr. crt.	Debitul de solid, kg/h	$p_1 = 100$ mm		$p_2 = 70$ mm		$p_3 = 40$ mm	
		$v_{mf} - v_M$, m/s	Δp, mm CA	$v_{mf} - v_M$, m/s	Δp, mm CA	$v_{mf} - v_M$, m/s	Δp, mm CA
1	10	2,07–2,17	14,0	2,38–2,45	14,3	2,47–2,58	15.0
2	19	2,11–2,21	15,8	2,42–2,49	16,5	2,53–2,64	18.75
3	25	2,18–2,26	17,5	2,45–2,55	18,6	2,60–2,70	20.75
4	30	2,22–2,32	19,0	2,51–2,60	20,00	2,66–2,76	25,00
5	38	2,28–2,38	20,5	2,57–2,68	21,0	2,72–2,85	30,4

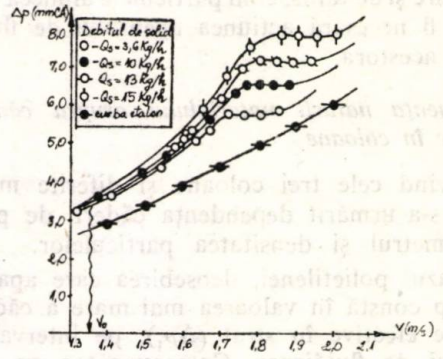


Fig. 15. Variația căderii de presiune în funcție de viteza gazului (p_1 = 100 mm, polietilenă).

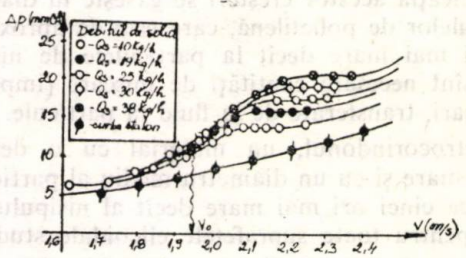


Fig. 16. Variația căderii de presiune în funcție de viteza gazului (p_1 = 100 mm, electrocorindon).

dizare, s-au găsit, printr-o prelucrare matematică, următoarele relații de dependență între căderea de presiune, viteza agentului fluidizant și numărul de spire din coloană:

— pentru „*a*" este valabilă o ecuație de forma:

$$\Delta p = k_1 \cdot n \cdot v^2 \tag{1}$$

unde k_1 este dependent de granulație, debit de solid, tipul materialului etc.;

— pentru „*c*" este valabilă o ecuație de aceeași formă, adică:

$$\Delta p = k_2 \cdot n \cdot v^2 \tag{2}$$

unde k_2 este dependent de aceleași mărimi ca și k_1 și poate fi egal sau diferit de acesta.

Privind numai căderea de presiune în stratul de material pe o spiră, în funcție de densitatea materialului și de viteza gazului, pentru aceleași zone „*a*" și „*c*" s-a obținut următoarea corelație (aplicabilă cu o eroare de ± 20—25%):

$$\Delta p_1 \cong \frac{(\rho_s + 2)}{4} \cdot v^2, \text{ mm CA.} \tag{3}$$

Evident, pentru calculul căderii de presiune pe coloană, relația (3) se va înmulți cu „*n*".

În momentul în care se inițiază starea de fluidizare, rezistența pe care o învinge fluidul la curgerea ascendentă prin stratul de particule solide, egalează greutatea netă a particulelor din strat, fapt ce se poate scrie sub forma egalității forțelor:

$$\begin{bmatrix}\text{căderea de}\\ \text{presiune}\\ \text{în strat}\end{bmatrix} \times \begin{bmatrix}\text{suprafața}\\ \text{transversală}\\ \text{a stratului}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{volumul}\\ \text{stratului}\end{bmatrix} \times \times \begin{bmatrix}\text{fracțiunea}\\ \text{de solid}\end{bmatrix} \times \begin{bmatrix}\text{greutatea}\\ \text{specifică}\\ \text{a stratului}\end{bmatrix} \tag{4}$$

sau:

$$\Delta p \cdot A = (A \cdot h)(1 - \varepsilon_0)(\rho_s - \rho_g) \cdot g \tag{5}$$

Avînd înălțimea stratului de material, se poate calcula pierderea de presiune în strat cu ajutorul relației generale;

$$\Delta p_1' = (1 - \varepsilon_0)(\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot \overline{h}_{oc} \tag{6}$$

unde:

$\overline{h}_{oc}$ este înălțimea medie a stratului de material pe spiră, m;

$\Delta p_1'$ — căderea de presiune în stratul de material pe spiră, N/m²;

ε_0 — porozitatea stratului, obținută cu relația;

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_{sv}}{\rho_s} \tag{7}$$

Tabelul 6

CĂDEREA DE PRESIUNE ÎN STRAT PE O SPIRĂ (CALCULATĂ ȘI EXPERIMENTALĂ)

Materialul	$Q_{sv} \cdot 10^{-4}$, m³/s	p_1 = 100 mm		p_2 = 70 mm		p_3 = 40 mm	
		$\Delta p_1'$	Δp_1	$\Delta p_1'$	Δp_1	$\Delta p_1'$	Δp_1
Nisip	1,11	3,75	5,8	5,49	8,6	8,15	11,4
	3,14	9,73	9,32	15,56	17,16	23,96	21,09
	4,44	13,76	11,3	21,99	20,11	33,89	23,05
	5,37	16,65	14,32	26,60	21,58	40,99	26,00
	7,04	21,83	17,26	34,86	24,50	53,72	31,88
Polietilenă	2,0	4,86	11,7	9,03	17,3	14,05	20,1
	5,5	13,37	17,6	24,23	27,8	38,63	42,7
	7,2	17,5	21,6	32,51	35,5	50,57	61,6
	8,3	20,18	24,5	37,47	43,1	58,32	71,4
Electrocorindon	1,56	19,37	34,1	30,60	35,4	45,68	51,2
	2,96	36,80	57,3	58,06	67,8	86,66	93,8
	3,9	48,48	66,7	76,51	88,2	114,2	121,7
	4,66	57,93	72,6	91,41	108,6	136,5	158,4
	6,0	74,50	76,5	117,70	128,1	175,7	196,1

OBSEVRAȚII. La nisip, valorile sînt trecute pentru toate granulațiile

În cazul celor trei tipuri de materiale solide, valorile lui ε_0, sînt:

$\varepsilon_0 = 0{,}45$ — pentru nisip;
$\varepsilon_0 = 0{,}373$ — pentru polietilenă;
$\varepsilon_0 = 0{,}55$ — pentru electrocorindon.

Valorile lui $\Delta p_1'$, determinate cu relația (6), se vor compara cu cele efective determinate experimental, Δp_1 (tabelul 6).

Rezultă că, pentru nisip, căderea de presiune calculată este apropiată de cea experimentală, exceptînd debitele minime și maxime, precum și în cazul suprafeței elicoidale cu pasul p_3.

Cu totul deosebit se prezintă situația în cazul materialelor cu diametru și densitate mai mare (polietilenă și electrocorindon). Natura și forma materialului implică practic un comportament aparte în realizarea transferului de impuls, cu efecte pregnante asupra căderii de presiune. Apariția, probabilă, a unor forțe de legătură interparticule, sau între particule și suport, necesită în realitate o energie de acțiune de către agentul fluidizant ceva mai mare. De aceea, valorile efective ale căderii de presiune sînt mai mari decît cele calculate.

Concluzii

Lucrarea evidențiază modul de variație a căderii de presiune prin coloana cu contact diferențial, precum și unele aspecte privitoare la vitezele critice care caracterizează curgerea solidelor. Se reliefează, de asemenea, influența diferiților factori constructivi și funcționali asupra căderii de presiune.

Pe domeniul de fluidizare, căderea de presiune în stratul de material din coloane se menține constantă. Valoarea acesteia crește cu debitul de solid, cu diametrul particulelor de solid, cu densitatea și cu micșorarea pasului spirelor.

Căderea de presiune crește cu viteza agentului de fluidizare, pînă la începutul fluidizării, apoi se menține aproape constantă, pe domeniul de fluidizare, după care crește din nou.

Pentru aceeași granulație, a unui timp de material, intervalul domeniului de fluidizare crește odată cu debitul de solid. La același debit de solid, valoarea intervalului domeniului de fluidizare crește cu diametrul și densitatea granulelor.

În acest tip de fluidizare, pe lîngă viteza minimă și maximă apare încă o viteză caracteristică, și anume viteza gazului la care începe curgerea solidelor.

Notații

d_p — diametrul particulelor
n_1, n_2, n_3 — numărul de spire al suprafețelor elicoidale
p_1, p_2, p_3 — pasul spirelor
Δp_1 — căderea de presiune efectivă în stratul de material
Δp — căderea de presiune pe o spiră cu material, experimentală
$\Delta p_1'$ — căderea de presiune pe o spiră cu material, calculată
$\Delta p'$ — căderea de presiune pe o spiră fără material
Q_s — debitul solidelor
v — viteza agentului fluidizant
v_{mf} — viteza minimă de fluidizare
v_M — viteza maximă de fluidizare
ε_0 — porozitatea stratului
ρ_s — densitatea solidelor

Bibliografie

1. KUNII, D. și LEVENSPIEL, O. „Fluidization Engineering" John Willey and Sons, Inc, New — York — London — Sydney — Toronto, 1969.
2. DUTKAI, E.P. „Coloane cu umplutură în tehnologia chimică". Ed. Tehnică, București, 1977.
3. MIHĂILĂ, C. „Procese termodinamice în sisteme gaz — solid și aplicațiile lor în industrie". Ed. Tehnică, București, 1982.
4. TUDOSE, R. Z. ș.a. „Procese, operații, utilaje, în industria chimică". Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
5. FLOAREA, O. și JINESCU, G. „Procese intensive în operațiile de transfer". Ed. Tehnică, București, 1975.
6. TUDOSE, R. Z. și TODEA, I. Rev. Chim, București, 33, nr. 4, 1982, p. 347.
7. TODEA, I. și TUDOSE, R. Z. Rev. Chim. București, 36, nr. 8, 1985, p. 739

Intrat în redacție: 5.III.1987

CORNELIA IONESCU

Instalaţie pentru măcinarea termoadezivilor copoliamidici

CZ.: 678.675:668.3

Se prezintă schema tehnologică, funcţionarea, avantajele şi perspectivele de aplicare în alte domenii a unei instalaţii criogenice de măcinare a termoadezivilor copoliamidici tip „Aderom", la temperatura de —60°C.

The technological diagram, the operation, the advantages and the application possibilities of a plant of cryogenic grinding of copolyamide „Aderom" thermoadhesives at a temperature of —60°C are presented.

Описана технологическая схема, функционирование, преимущества и перспективы применения в других областях криогенной установки для размола сополиамидных термоадезивов типа «Адером» при температуре —60°Ц.

În industria uşoară, în procesele de termocolare, se utilizează pe scară tot mai largă termoadezivi copoliamidici tip „Aderom", produşi noi româneşti, care au înlocuit adezivii similari din import.

Termoadezivii copoliamidici „Aderom" se obţin pe instalaţii de sinteză, sub formă de granule cu diametrul de 2—4 mm, utilizate în procesele de termocolare din industria de confecţii, tricotaje, în obţinerea neţesutelor, a covoarelor etc., şi sub formă de pulbere cu granulaţia de 0,1—0,6 mm.

Măcinarea granulelor de „Aderom" la finеţea de utilizare în instalaţiile clasice de măcinare, nu este posibilă, deoarece aceşti termoadezivi sînt produşi înalt-elastici, care aglomerează şi îşi modifică proprietăţile fizico-chimice la căldura degajată prin măcinare.

Cercetările de laborator au stabilit că granulele termoadezive copoliamidice „Aderom", răcite la temperatura de —(40—60)°C, devin casante, nu-şi modifică forma geometrică şi se macină pînă la finеţea dorită, fără să-şi schimbe proprietăţile.

Obiectul acestui articol îl constituie „Instalaţia de măcinare criogenică a termoadezivilor copoliamidici „Aderom", pusă în funcţiune la C.F.S. Săvineşti.

Instalaţia s-a realizat pentru o capacitate de măcinare de 500 t/an termoadeziv copoliamidic, de la granulaţia de 2—4 mm la granulaţia de 0,1—0,6 mm, la termperatura de —(40—60)°C.

Agentul de răcire utilizat în instalaţie este azotul lichid. Instalaţia se realizează integral cu materiale, utilaje şi echipamente din ţară, fiind la nivelul tehnicii mondiale.

Ing. CORNELIA IONESCU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Funcţionarea instalaţiei (fig. 1)

1. Se umple cu granule buncărul cu sorb *1*, se pornesc ventilatorul *2/1* şi dozatorul celular *4/1*; granulele de termoadeziv sînt transportate pneumatic din buncărul cu sorb *1* în pîlnia de alimentare *5* prin separatorul centrifugal (ciclon) de înalt randament *3/1*. Particulele neseparate în ciclonul

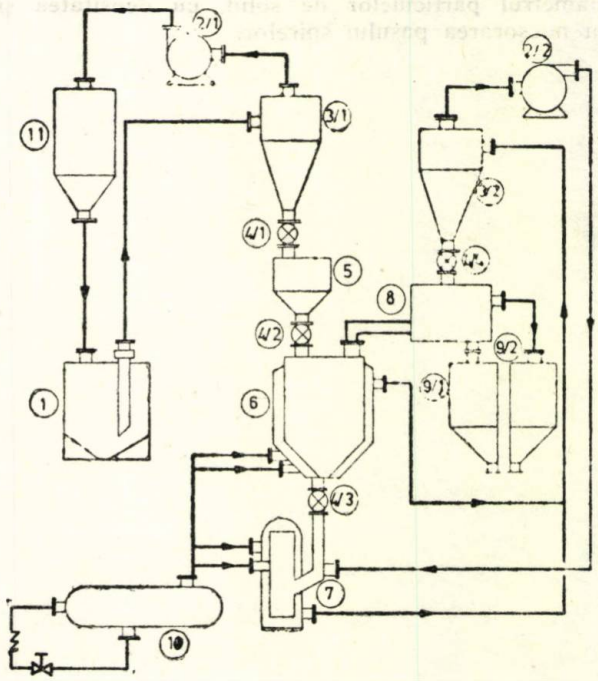


Fig. 1. Instalaţie pentru măcinare criogenică:
1 — buncăr cu sorb; 2/1, 2/2 — ventilatoare; 3/1, 3/2 — cicloane; 4/1 4/2, 4/3, 4/4 — dozatoare celulare; 5 — pîlnie; 6 — vas de răcire; 7 — moară; 8 — clasor; 9/1, 9/2 — buncăre de descărcare; 10 — vas cu azot lichid; 11 — filtru.

3/1 se reţin pe filtrul *11* şi se reintroduc în buncărul cu sorb.

2. La atingerea nivelului maxim în pîlnia de alimentare 5, automat se opresc ventilatorul *2/1*, dozatorul *4/1*, se porneşte dozatorul *4/2* şi se alimentează cu granule vasul de răcire *6*.

3. Concomitent cu alimentarea cu granule a vasului de răcire, în mantaua acestuia şi a morii *7* circulă azot lichid. Prin transferul de căldură realizat, granulele se răcesc treptat pînă la temperatura de —60°C şi azotul lichid se vaporizează. Vasul de răcire şi moara criogenică au fost astfel concepute încît să permită răcirea produsului de măcinat atît prin manta, cît şi prin contact direct. Se procedează la răcirea prin contact direct, cînd se doreşte grăbirea procesului de răcire.

4. La atingerea temperaturii de —60°C în vasul de răcire, automat pornesc, în ordine: separatorul *8*, dozatorul *4/4*, ventilatorul *2/2*, moara criogenică *7* şi dozatorul celular *4/3*. Pulberea „Aderom" măcinată este transportată pneumatic cu azotul gazos rezultat în procesul de răcire, în sistem închis, la ciclonul *3/2* pentru clasare.

5. Clasorul *8* separă termoadezivul în pulberi cu trei clase granulometrice, astfel:

— supragranulaţia, cu diametrul mediu al particulelor $\varnothing > 0{,}1$—0,3 mm, care se transportă în vasul de răcire pentru a fi reintrodusă la măcinat;

— granulaţia de utilizat, cu $\varnothing = 0{,}1$—0,3 mm, care se transportă în buncărul de descărcare *9/2*;

— subgranulaţia, cu $\varnothing < 0{,}1$—0,3 mm, se transportă în buncărul de descărcare *9/1* pentru a fi reintrodusă la granulare. Clasorul *8* a fost conceput astfel încît să poată permite schimbarea cu uşurinţă a sitelor, în vederea utilizării lui la separarea şi a altor pulberi cu dimensiuni granulometrice diferite de cele ale pulberii „Aderom". Cînd în vasul de răcire s-a atins temperatura de —40°C, automat se opreşte întreaga instalaţie de măcinare-transportare-clasare pînă la reatingerea temperaturii de —60°C în vasul de răcire, după care se reia ciclul.

Concluzii

Instalaţia de măcinare criogenică prezentată are următoarele avantaje:

— nu produce încălzirea şi deci nici modificarea caracteristicilor produsului măcinat;

— înlătură fenomenele de „lipire", de „aglomerare" a particulelor supuse măcinării, chiar şi pentru produsele „vîscoase";

— elimină fenomenele de volatilizare, menţinînd astfel integral calitatea produsului;

— asigură un regim continuu de funcţionare, uniform, într-un sistem închis, excluzîndu-se astfel influenţa mediului înconjurător;

— asigură o bună utilizare a energiei de răcire conţinută de azot;

— asigură reutilizarea azotului gazos care circulă prin moară şi în instalaţie, la răcirea preliminară a materialului de măcinat şi la transportul pneumatic al măcinatului;

— energia de măcinare consumată este mică, deoarece granulele la temperatura de —60°C devin casante;

— realizarea acestei instalaţii creează posibilitatea experimentării măcinării şi a altor produse: propilene, poliesteri, răşini fenolice, produse cosmetice, farmaceutice, coloranţi, celuloză, produse alimentare (cafea, soia, cacao) etc.

Bibliografie

1. IONESCU, C., Instalaţie criogenică de măcinare a termoadezivului co poliamidic „Aderom" – proiect de execuţie tehnologie şi montaj – I.I.T.P.I.C. – filiala Iaşi, 1985.
2. STAMATESCU, C., „Tehnica frigului", I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.
3. STAMATESCU, C., „Tehnica frigului", II, Ed. Tehnică, Bucureşti. 1979.
4. CHIRIAC, F., „Instalaţii frigorifice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
5. STAMATESCU, C., „Criogenie tehnică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
6. BOGDANOV, S. N., IVANOV, O. P. şi KUPRIANOVA, A. V., „Halodilnaia tehnika", Svaistra vescestv Spovocinic, Moşinostroenie, Leningrad, 1976.
7. RADCENCO, V., PORNEALĂ, S. şi DOBROVICESCU, A., „Procese în instalaţii frigorifice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
8. FACOETTI, E. şi SCOLA, M., „Transporto pneumatico e dosaggio industriale", C.I.F.A., Divizione ingegnerie.

Intrat în redacţie: 20.VI.1989

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A UNOR GRANULE SFERICE DE ALUMINĂ ACTIVĂ

Brevet RO. nr. 97 585

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unor granule sferice de alumină activă, utilizată ca agent de uscare, suport şi catalizator.

Produsul se obţine prin granulare pe disc a aluminei Bayer precalcinate şi micronizate, urmată de maturare, uscare şi activare termică.

Invenţia are aplicabilitate în industria de prelucrare a ţiţeiului, petrochimie şi alte domenii, în instalaţii de uscare a efluenţilor gazoşi şi lichizi, şi în procesele catalitice bazate pe suport şi catalizator de tip alumină activă.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— utilizează ca materie primă un produs industrial obţinut în cantităţi importante, cu reproductibilitate garantată;

— se obţin granule de formă sferică cu rezistenţă mecanică la compresie şi abraziune ridicată, cu fiabilitate mai mare în straturile din adsorbere şi reactoare;

— elimină faza de rehidratare prin suspendarea aluminei precalcinate în volume mari de apă, cu filtrare ulterioară;

— operaţiile de finisare (uscare, calcinare) se fac în utilaje pentru industria catalizatorilor şi adsorbenţilor;

— în timpul efectuării celor două operaţii de mai sus nu se degajă vapori nocivi sau substanţe toxice, deci nu este necesară o ventilaţie specială sau măsuri de protecţie pentru operatori.

Cerere de brevet nr.: 128 037
Data înregistrării: 29.04.87
Data publicării: 29.09.89
Int.Cl.[4]: C 01 F 7/02

Solicitant: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică Proiectare Rafinării, Ploieşti

Titular: Rafinăria „Vega", Ploieşti

VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU

Studii analitice ale separării și determinării zincului din aliaje

C.Z.: 546.47:543.062

Zincul reacționează cu acidul 1-fenil-3-metil-5-oxo-pirazol-(4-azo-1')-2'-benzensulfonic în prezența fenantrolinei, formînd un complex ternar Zn^{2+}-1,10-fenantrolină-reactiv R_1 cu raportul de combinare 1:1:2. Acest complex ternar este folosit pentru determinarea zincului din diverse aliaje, după separarea pe rășină schimbătoare de ioni. Pentru determinarea zincului, s-a aplicat metoda grafică și metoda calculului statistic. Cu ajutorul acestor metode, zincul se poate determina cu erori procentuale relative cuprinse între 0,8 și 5,3%.

The zinc reacts with the 1-phenyl-3-methyl-5-oxo-pyrazol-(4-azo-1')-2-'-benzenesulphonic acid in the presence of 1,10-phenantroline forming a ternary complex Zn^{2+}-1,10-phenantroline-R_1, of a 1:1:2 ratio. This ternary complex is used for the determination of the zinc in different alloys, after the separation by ion exchange. For this purpose graphical and statistical methods were used. By these methods the zinc can be determined with relative errors of 0.8—5.3%.

Цинк реагирует с 1-фенил-3-метил-5-оксо-пиразол-(4-азо-1')-2'-бензолсульфокислотой в присутствии фенантролина с образованием тройного комплекса Zn^{2+} —1,10-фенантролин реактив P_1 комбинированных в отношении 1:1:2. Этот тройной комплекс используют для определения цинка в различных сплавах после разделения на ионообменной смоле. Для определения цинка был использован графический способ и метод статистического расчета. При помощи этих методов цинк может быть определен с процентными относительными ошибками между 0,8 и 5,3%.

Zincul reacționează cu reactivul: acidul 1-fenil-3-metil-5-oxo-pirazol-(4-azo-1')-2'-benzensulfonic (R_1) în prezența ligandului 1,10-fenantrolină la pH = = 7,60, formînd un complex ternar, extractibil în cloroform.

Complexul ternar, cu raportul de combinare Zn^{2+}: 1,10-fenantrolină: reactiv = 1:1:2, are maximul de absorbție la lungimea de undă de 400 nm. Coeficientul molar de absorbție la λ = 400 nm este 41 000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Acest complex ternar este folosit pentru determinarea zincului din diferite aliaje. Aliajele analizate conțin cupru, plumb, aluminiu, magneziu și siliciu. Pentru aducerea în soluție a aliajelor s-a folosit un amestec de acid clorhidric și acid azotic concentrat [1].

Deoarece cuprul interferă în determinarea spectrometrică a zincului în sistem ternar, s-a separat zincul pe o rășină schimbătoare de ioni puternic bazică [2]. Pentru separări s-a folosit o rășină schimbătoare de anioni Vionit AT-1 (polistiren-divinilbenzen) forma Cl^-. Zincul reținut pe rășină se eluează cu acid clorhidric $3 \cdot 10^{-2}$ M. Soluția efluentă se prinde la început într-un balon de 100 ml și apoi într-un balon de 50 ml. Zincul eluat se determină în sistem ternar. În urma determinărilor s-a constatat că zincul eluat de pe coloană se găsește în totalitate în primul balon de 100 ml.

Dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU și dr. chim. NINA DUMITRESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

I. Rezultate obținute la determinarea zincului, utilizînd sistemul ternar

Determinarea zincului s-a efectuat după cum urmează: într-un balon cotat de 25 ml s-au luat 12,5 ml din soluția de zinc din balonul de 100 ml (soluție eluată). S-a făcut neutralizarea cu amoniac concentrat și s-a completat balonul pînă la semn cu soluție tampon cu pH = 7,60. Din balonul de 25 ml s-au luat cîte 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 și 1,50 ml. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelele 1—4.

Pentru verificarea legii Lambert-Beer în sistem ternar, determinările spectrometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 430 nm, în prezență de soluție-tampon cu pH = 7,60. Pentru trasarea curbei de etalonare s-au folosit volume variabile din soluție care conține Zn^{2+} cu titru cunoscut, 4 ml soluție-

Tabelul 1

DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR DIN PROBA 1

Zn^{2+}, ml	1,10 fen. 1%, ml	R_I 10^{-3} M, ml	Tampon $pH=7,6$, ml	$CHCl_3$, ml	A_{420}	$\mu g\ Zn^{2+}$	μgZn^{2+}/ml media det.
0,50	0,5	1	4	5	0,22	3,25	
0,75	0,5	1	4	5	0,33	4,75	
1,00	0,5	1	4	5	0,45	6,50	6,40
1,25	0,5	1	4	5	0,55	7,75	
1,50	0,5	1	4	5	0,69	9,75	

Tabelul 2

DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR DIN PROBA 2

Zn^{2+}, ml	1,10-fen. 1%, ml	R_I 10^{-3} M, ml	Tampon $pH=7,6$, ml	$CHCl_3$, ml	A_{420}	$\mu g\ Zn^{2+}$	μgZn^{2+}/ml media det.
0,50	0,5	1	4	5	0,200	3,00	
0,75	0,5	1	4	5	0,300	4,25	
1,00	0,5	1	4	5	0,415	6,00	5,90
1,25	0,5	1	4	5	0,500	7,25	
1,50	0,5	1	4	5	0,625	9,00	

Tabelul 3

DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR DIN PROBA 3

Zn^{2+}, ml	1,10--fen. 1%, ml	R_I 10^{-3} M, ml	Tam-pon, $pH = 7,6$, ml	$CHCl_3$, ml	A_{420}	$\mu g\ Zn^{2+}$	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml media det.
0,50	0,5	1	4	5	0,21	3,25	
0,75	0,5	1	4	5	0,31	4,50	
1,00	0,5	1	4	5	0,42	6,00	5,95
1,25	0,5	1	4	5	0,52	7,50	
1,50	0,5	1	4	5	0,61	8,50	

Tabelul 4

DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR DIN PROBA 4

Zn^{2+}, ml	1,10--fen. 1%, ml	R_I 10^{-3} M, ml	Tam-pon, $pH = 7,6$, ml	$CHCl_3$, ml	A_{420}	$\mu g\ Zn^{2+}$	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml media det.
0,50	0,5	1	4	5	0,215	3,25	
0,75	0,5	1	4	5	0,310	4,50	
1,00	0,5	1	4	5	0,420	6,00	5,95
1,25	0,5	1	4	5	0,510	7,25	
1,50	0,5	1	4	5	0,620	8,75	

tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu $pH = 7,60$, 0,50 ml soluție 1,10-fenantrolină 1%, 1 ml soluție reactiv de concentrație 10^{-3} M și 5 ml cloroform. Proba s-a agitat un minut. Martorul s-a preparat în mod asemănător, dar fără ionul zinc. Valorile absorbanței s-au citit față de martor în cuve de 1 cm.

Pentru a avea o verificare a rezultatelor obținute, zincul din aceste aliaje a fost determinat și prin spectrometria de absorbție atomică, folosind ca sursă primară de radiații o lampă de zinc cu catod cavitar. S-a lucrat la lungimea de undă de 213,9 nm [3]. Ca sursă de atomizare s-a folosit o flacără formată din aer-acetilenă [4]. Rezultatele obținute la determinarea zincului atît prin spectrometrie de absorbție atomică cît și prin metoda spectrometrică utilizînd sistemul ternar Zn^{2+}-1,10-fenantrolină-Reactiv sînt trecute în tabelul 5.

Așa cum reiese din tabelul 5, zincul se poate determina din aliaje, în sistem ternar, cu erori relative procentuale cuprinse între 0,80 și 2,80%.

II. Determinarea zincului din aliaje prin aplicarea calculului statistic

Utilizînd un set de determinări s-a folosit metoda celor mai mici pătrate pentru a găsi dreapta optimă, respectiv parametrii a și b din ecuația acestei drepte [5]. Ecuația dreptei este:

$$y = a + bx$$

unde a este ordonata la origine, iar b — panta dreptei.

Prin metoda celor mai mici pătrate, b este dat de relația:

$$b = \frac{\sum(x_i y_i) - [(\sum x_i \sum y_i)/n]}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n}$$

iar $a = \bar{y} - b\bar{x}$; n este numărul de determinări.

Acest calcul s-a aplicat în cazul sistemului ternar studiat. În această situație y este absorbanța, iar x — concentrația ionului Zn^{2+}. În tabelul 6 sînt prezentate rezultatele obținute pentru a și b în sistemul studiat.

În tabelele 7—10 sînt trecute datele obținute la determinarea zincului din aliajele studiate folosind calculul statistic.

În tabelul 11 se dau datele obținute la determinarea zincului din aliaje prin spectrometrie de absorbție atomică (A.A.S.) și prin spectrometrie (metoda grafică și metoda de calcul statistic).

Tabelul 5

DETERMINAREA ZINCULUI DIN ALIAJE PRIN METODE SPECTROMETRICE DE ANALIZĂ

Proba nr.	Probă, grame aliaj	μgZn^{2+}/100 ml det. A.A.S.	ml Zn^{2+}/trecuți pe coloană	$\mu g\ Zn^{2+}$/100ml	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml-det. prin A.A.S.	Eroare, %	μgZn^{2+}/ml-det. sistem ternar	Eroare, %
1	0,2008	65 862,4	2	1 317,2	13,0	1,30	12,8	2,80
2	0,2009	6 027,0	20	1 205,4	11,8	2,10	11,8	2,10
3	0,2010	12 060,0	10	1 206,0	11,7	2,98	11,9	1,32
4	0,2000	6 600,0	20	1 200,0	11,7	2,50	11,9	0,80

Tabelul 6

DETERMINAREA COEFICIENȚILOR *a* ȘI *b* PRIN METODA CELOR MAI MICI PĂTRATE

$\mu g Zn^{2+}/ml$ x_i	A_{430} y_i	x_i^2	$x_i y_i$	$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum x_i y_i$	$\bar{x}$	$\bar{y}$
0,130	0,045	0,0169	0,0058	15,401	5,495	39,9065	14,1855	1,5401	0,5495
0,260	0,090	0,0766	0,0234						
0,326	0,125	0,1062	0,0407						
0,653	0,240	0,4264	0,1567						
0,979	0,365	0,9584	0,3573						
1,302	0,460	1,6952	0,6002						
1,960	0,700	3,8416	1,3720						
2,614	0,920	6,8329	2,4048						
3,267	1,160	10,6732	3,7897						
3,910	1,390	15,2881	5,4349						

$b = 0{,}3535$

$\bar{a} = \bar{y} - b\bar{x} = 0{,}0051$

$y = 0{,}0051 + 0{,}3535\,x$

$$x = \frac{y - 0{,}0051}{0{,}3535}$$

Tabelul 7

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 1 PRIN CALCUL STATISTIC

λ, nm	Zn^{2+}, ml	A	$\mu g\ Zn^{2+}$	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml media det.	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml în probă separată
	0,50	0,220	3,04		
	0,75	0,330	4,60		
430	1,00	0,450	6,29	6,270	12,540
	1,25	0,550	7,71		
	1.50	0,690	9,69		

Tabelul 8

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 2 PRIN CALCUL STATISTIC

λ, nm	Zn^{2+}, ml	A	$\mu g\ Zn^{2+}$	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml media det.	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml în probă separată
	0,50	0,200	2,76		
	0,75	0,300	4,17		
430	1,00	0,415	5,80	5,70	11,40
	1,25	0,500	7,00		
	1,50	0,625	8,78		

Tabelul 9

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 3 PRIN CALCUL STATISTIC

λ, nm	Zn^{2+}, ml	A	$\mu g\ Zn^{2+}$	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml media det.	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml în probă separată
	0,50	0,210	2,90		
	0,75	0,310	4,31		
430	1,00	0,420	5,87	5,78	11,56
	1,25	0,520	7,28		
	1,50	0,610	8,56		

Eroarea relativă procentuală este cuprinsă între 3,3 și 5,3% în cazul determinării zincului prin metoda de calcul statistic și între 0,8 și 2,8% în cazul determinării zincului prin metoda grafică.

Tabelul 10

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 4 PRIN CALCUL STATISTIC

λ, nm	Zn^{2+}, ml	A	$\mu g\ Zn^{2+}$	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml media det.	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml în probă separată
	0,50	0,215	2,97		
	0,75	0,310	4,31		
430	1,00	0,420	5,87	5,80	11,60
	1,25	0,510	7,14		
	1,50	0,620	8,70		

Tabelul 11

DETERMINAREA ZINCULUI DIN ALIAJE PRIN METODE SPECTROMETRICE ȘI CALCUL STATISTIC

$\mu g\ Zn^{2+}$/ml	Metoda A.A.S.		Metode spectrometrice			
	$\mu g\ Zn^{2+}$/ml	Er. %	Determinare grafică		Determinare prin calcul statistic	
			μg Zn/ml	Er. %	μg Zn/ml	Er. %
13,17	13,00	1,30	12,8	2,80	12,54	4,7
12,05	11,80	2,10	11,8	2,10	11,40	5,3
12,06	11,70	2,98	11,9	1,32	11,56	4,1
12,00	11,70	2,50	11,9	0,80	11,60	3,3

În concluzie, cele două metode utilizate la determinarea zincului din aliaje folosind sistemul ternar Zn^{2+} — 1,10-fenantrolină — reactiv I duc la rezultate bune cu valori comparative, fapt confirmat de erorile relative procentuale.

Bibliografie

1. PĂTROESCU, C. și CRUCERU, D., „Analiza aliajelor", I.P.B., 1977.
2. CROITORU, V., PETREA, D., PĂTROESCU, C. și CRUCERU, D., „Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă", Partea a II-a, 1970, p. 204.
3. JEFFERY, P. G., „Metode chimice de analiză a rocilor", Ed. Tehnică, București, 1983.
4. BAIULESCU, G. E. și NĂSCUTIU, T., „Metode fizice de analiză a urmelor", Ed. Tehnică, București, 1974.
5. CEAUȘESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, București, 1982.

Intrat în redacție: 16.X.1988

ANDREI F. DĂNEŢ
VIORICA MIRCEA

Dispozitiv şi metodă de analiză prin injectare în flux a ionului Cu^{2+}

C.Z.: 546.56:543.42

Se descrie un dispozitiv original de analiză prin injectare în flux, care a fost aplicat la determinarea ionului Cu^{2+}. Se foloseşte un flux de amoniac 1 M în care se injectează probele de analizat. Determinările se fac spectrometric, la 630 nm. S-a studiat influenţa volumului de probă injectat, a lungimii tubului în care are loc dispersia, a concentraţiei ionilor de Cu^{2+} şi a debitului reactivului, asupra semnalelor înregistrate. Datele experimentale obţinute au fost corelate cu unele aspecte teoretice ale analizei prin injectare în flux. Metoda propusă este selectivă, Cu^{2+} poate fi determinat pînă la o concentraţie minimă de 50 p.p.m., iar eroarea medie pătratică este de 0,8%. Dispozitivul permite efectuarea între 75 şi 300 de analize pe oră, aceasta în funcţie de concentraţia ionilor de Cu^{2+} şi de parametrii de lucru ai aparatului.

An original analysis device for the flow injection which was applied to the Cu^{2+} ion determination is described. A 1 M ammonia flow in which the samples to be analysed are injected is used. The determinations are spectrometrically done at 630 nm. The influence of the injected sample volume, of the length of the tube in which the dispersion took place, of the Cu^{2+} ion concentration and of the reactant flow rate on the recorded signals is studied. The obtained experimental data were correlated to the theoretical aspects of the flow injection analysis. The proposed method is selective, the Cu^{2+} ion being determined up to a minimum concentratien of 50 ppm, and the average square error is of 0.8%. The device allows 75—300 analyses/hour, according to the Cu^{2+} ion concentration and to the work parameters of the device.

Описано оригинальное приспособление для анализа с впрыскиванием в поток, которое было применено для определения иона Cu^{2+}. Используют поток 1М аммиака, в который впрысивают анализируемые пробы. Определения выполняют спектрофотометрически, при 630 нм. Изучалось влияние впрыскиваемого объема пробы, длины трубки, в которой имеет место дисперсия, концентрации ионов Cu^{2+} и расхода реактива на записываемые сигналы. Полученные экспериментальные данные были коррелированы с некоторыми теоретическими аспектами анализа с впрыскиванием в поток. Предложенный метод является селективным, Cu^{2+} может быть определен до минимальной концентрации равной 50 млн. долей при средней квадратичной ошибке равной 0,8%. Приспособление позволяет проводить от 75 до 300 анализов в час в зависимости от концентрации ионов Cu^{2+} и от рабочих параметров аппарата.

Îmbunătăţirea calităţii produselor, precum şi scăderea consumului de materii prime şi energie impun un control strict al proceselor industriale, în scopul menţinerii acestora la parametrii optimi. Acest control necesită frecvent un mare număr de analize chimice într-un timp scurt, care sînt, de asemenea, solicitate în număr tot mai mare şi în alte domenii cum ar fi controlul şi combaterea poluării mediului, agricultură, medicină etc.

Automatizarea determinărilor analitice eliberează chimistul analist de o serie de activităţi de rutină, de calcule laborioase, trasarea graficelor de calibrare etc.. avînd frecvent avantajul unei precizii mai mari a determinărilor precum şi o rapiditate mult sporită a acestora.

Analiza prin injectare în flux, poate rezolva numeroase probleme ale automatizării determinărilor analitice. Această metodă a fost introdusă de către Ruzicka şi Hansen [1] şi de către Stewart şi colab. [2] la mijlocul deceniului al optulea şi a cîştigat în ultimii ani o mare popularitate, numărul articolelor privind acest subiect prezentînd o creştere exponenţială. Metoda se bazează pe dispersia controlată a unei probe injectate într-un flux neseg-

Dr. chim. ANDREI F. DĂNEŢ şi chim. VIORICA MIRCEA, Universitatea – Bucureşti, Facultatea de Chimie.

mentat de reactiv, măsurătorile făcîndu-se după un timp bine determinat [3, 4].

Analiza prin injectare în flux permite automatizarea unui mare număr de tipuri de determinări: fotometrice [5—8], prin absorbţie atomică [9—11], potenţiometrice [12—14], amperometrice [15—17], voltametrice [18—20] etc., şi are numeroase aplicaţii, de exemplu: în controlul unor procese industriale [21—23], în controlul poluării mediului [24—26] la analiza unor produse farmaceutice [27—29]. Metoda poate fi aplicată, de asemenea, la efectuarea unor separări prin extracţie cu solvenţi [34—37], schimb ionic [38—39], dializă [40—41], difuziunea gazelor prin membrane [42—44] etc.

Efectuarea determinărilor analitice prin injectare în flux prezintă avantajul unui consum redus de reactivi (zeci sau sute de μl pentru o determinare, eventual mai redus), al unei viteze mari (de la cîteva zeci la cîteva sute de determinări pe oră) al unei reproductibilităţi foarte bune şi al unei aparaturi simple.

Prin cuplarea unui aparat de analiză prin injectare în flux cu un microprocesor şi un dispozitiv de înregistrare adecvat se pot realiza aparate de analiză automatizate.

În cele ce urmează se prezintă un dispozitiv de analiză prin injectare în flux realizat în cadrul laboratorului nostru şi rezultatele obţinute cu acesta la determinarea ionului de Cu^{2+}.

Dispozitivul de analiză prin injectare în flux

În figura 1 se prezintă dispozitivul de analiză prin injectare în flux realizat de autori, care se compune din:

— pompă peristaltică;
— valvă de injectare;
— celulă spectrometrică în flux;
— spectrometru Specord UV VIS, Carl Zeiss Jena, R.D.G.

Pompa peristaltică construită la I.A.U.C. — Bucureşti asigură fluxuri cu debite constante de reactiv şi de probă, care sînt dirijate prin intermediul tuburilor de legătură către valva de injectare, iar apoi către detector.

Valva de injectare, prezentată în figura 2 este realizată din polimetacrilat de metil; se compune dintr-o parte fixă numită stator şi o parte mobilă, rotor. Rotorul (sub formă de disc) ca şi statorul, prezintă şase orificii echidistante, în care s-au introdus tuburi de oţel inoxidabil ce au acelaşi diametru interior cu tuburile de legătură, şi în care acestea din urmă se fixează. În partea superioară a valvei de injectare se realizează nişte bucle prin care circulă fluxul de reactiv sau probă, care intră sau iese pe la partea inferioară. Cu numerele *1—6* sînt numerotate orificiile din stator. Discul rotorului este prins de suport cu un şurub şi se poate roti în poziţiile de alimentare cu probă a buclei de injectare (*A*) şi de injectare (*B*).

În poziţia (*B*), de injectare, fluxul de reactiv circulă în direcţia *1—4* şi antrenează proba din bucla de injectare.

La rotirea cu ajutorul manetei a părţii mobile cu 60° spre dreapta (poziţia (*A*) de alimentare cu probă) proba va circula în direcţia *6—3* şi va umple bucla de injectare, iar reactivul va putea circula nestînjenit între orificiile *1—4* prin intermediul buclei care se găseşte în această poziţie. Umplerea buclei de injectare se poate face şi cu o seringă şi nu neapărat folosind un canal al pompei peristaltice, în acest mod putîndu-se realiza o economie de probă.

În urma injectării proba este preluată şi transportată de către fluxul de reactiv spre detector, avînd loc o dispersie controlată a acesteia.

S-a utilizat o celulă în flux cu lungimea de 1 cm şi volumul de 20 μl. Celula a fost adaptată la spectrometrul Specord UV VIS. Toate conexiunile s-au făcut cu tuburi de PVC cu diametrul interior de 1 mm.

Verificarea bunei funcţionări a dispozitivului de analiză prin injectare în flux s-a făcut folosind un flux de 10^{-2} M soluţie de borax în care s-au injectat soluţii de albastru de bromtimol de diferite concentraţii. În mediu bazic realizat de soluţia de

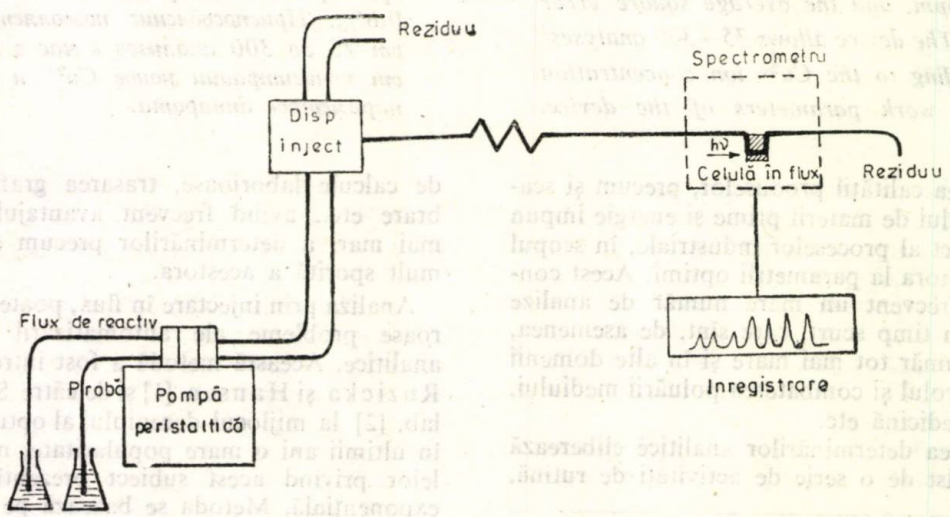


Fig. 1. Schema dispozitivului de analiză prin injectare în flux.

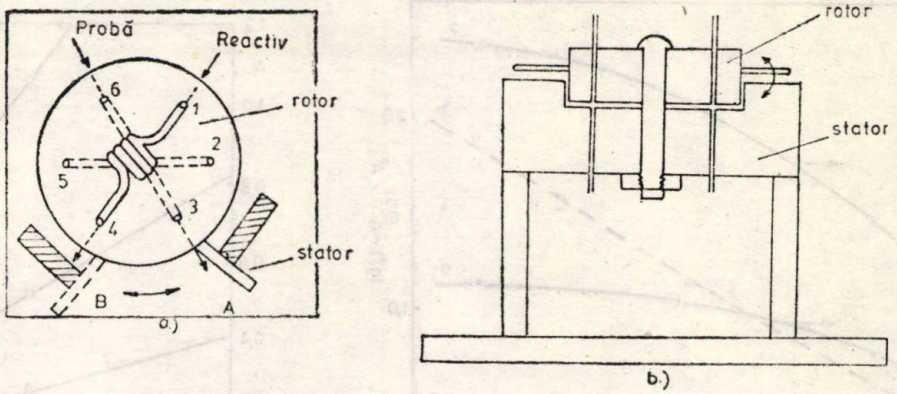


Fig. 2. Schema valvei de injectare.
a — văzută de sus; *b* — secţiune prin valvă.

borax, albastru de bromtimol trece în forma de culoare albastră ce absoarbe la 620 nm, lungime de undă la care s-au făcut toate determinările.

S-a studiat influenţa următorilor factori asupra semnalelor înregistrate:

— volumului de probă injectat;

— lungimii tubului de legătură dintre valva de injectare şi celula de detecţie, în care are loc dispersia probei;

— debitului de reactiv.

Datele obţinute au permis o optimizare a parametrilor de lucru ai dispozitivului, atestînd totodată buna funcţionare a acestuia.

Determinarea Cu^{2+} prin injectare în flux

Rezultate şi discuţii

S-a lucrat cu un flux de amoniac 1 molar în care s-au injectat soluţii de diferite concentraţii ce conţin ionul Cu^{2+}. (S-a lucrat cu soluţii de sulfat de cupru în apă). Ionul Cu^{2+} reacţionează cu amoniacul şi formează binecunoscutul complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ de culoare albastră ce absoarbe la 630 nm. În continuare toate determinările s-au făcut la această lungime de undă.

În figura 3 se prezintă aspectul semnalelor înregistrate la injectarea unor soluţii de Cu^{2+} cu acelaşi volum, dar de concentraţii diferite.

Din figura 3 se observă că înălţimea picului înregistrat creşte proporţional cu concentraţia de Cu^{2+}.

S-a studiat influenţa volumului de probă injectat, influenţa lungimii tubului de legătură dintre valva de injectare şi detector şi a debitului de reactiv asupra semnalelor înregistrate.

Dispersia probei în fluxul de reactiv, notată cu D, este definită ca raportul dintre concentraţia iniţială a probei C° şi concentraţia corespunzătoare maximului picului înregistrat C^{max}.

$$D = C^o/C^{max} = h^o/h^{max} = A^o/A^{max} \qquad (1)$$

unde h° reprezintă înălţimea, respectiv A^0 absorbanţa picului, atunci cînd se injectează o cantitate foarte mare de probă, iar h^{max}, respectiv A^{max} reprezintă înălţimea respectiv absorbanţa la maximul picului corespunzător probei injectate, h^0 şi A^0 corespund deci probei nediluate.

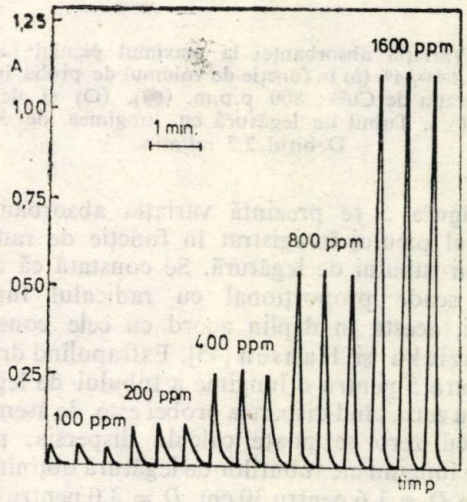


Fig. 3. Înregistrări obţinute la injectarea unor probe cu volumul de 300 µl, conţinînd diferite concentraţii de Cu^{2+}. Tub de legătură între valva de injectare şi detector de 60 cm, debit 2,5 ml/min.

Volumul probei injectate, S_v, este legat de C^0 şi C^{max} prin relaţia:

$$\frac{C^0}{C^{max}} = 1 - e^{-kS_v} = \frac{1}{D} \qquad (2)$$

unde k este o constantă caracteristică dispozitivului de analiză prin injectare în flux utilizat.

$$S_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

reprezintă volumul de probă necesar pentru a atinge jumătate din valoarea maximă a înălţimii picului (a absorbanţei).

S-au injectat volume de 50, 100, 200 şi 300 µl de probă. În figura 4 sînt prezentate rezultatele obţinute.

După cum se vede din figura 4, înălţimea picului nu creşte proporţional cu volumul de probă injectat atingîndu-se pentru valori mari ale Sv un maxim, A^0. Valabilitatea ecuaţiei date care arată cum influenţează volumul de probă injectat dispersia, este confirmată din reprezentarea lg $(1 - A^{max}/A^0)$ în funcţie de volumul de probă injectat, care trebuie să fie o linie dreaptă.

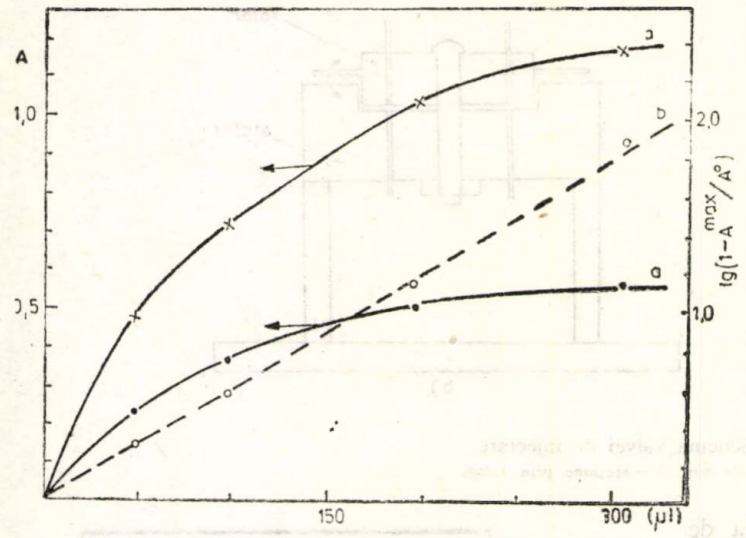


Fig. 4. Variaţia absorbanţei la maximul picului (*a*) şi a lg $(1 - A^{max}/A^0)$ (*b*) în funcţie de volumul de probă injectat. Concentraţia de Cu^{2+}: 800 p.p.m. (●), (○) şi de 1 600 p.p.m. (×). Tubul de legătură cu lungimea de 30 cm. Debitul 2,5 ml/min.

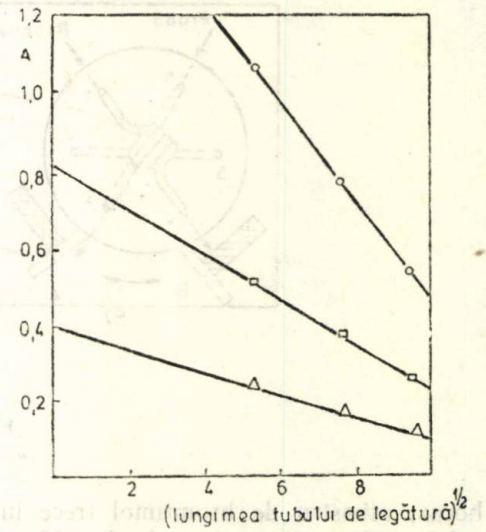


Fig. 5. Variaţia absorbanţei la maximul picului cu radicalul lungimii tubului de legătură. Volum injectat 200 µl. Concentraţia Cu^{2+}: 1 600 p.p.m. (○), 800 p.p.m. (□), 400 p.p.m. (Δ); debitul 2,5 ml/min.

În figura 5 se prezintă variaţia absorbanţei la maximul picului înregistrat în funcţie de radicalul lungimii tubului de legătură. Se constată că absorbanţa scade proporţional cu radicalul lungimii tubului, acesta în deplin acord cu cele constatate de Ruzicka şi Hansen [45]. Extrapolînd dreptele din figura 5 pentru o lungime a tubului de legătură egală cu zero, cînd dispersia probei este, de asemenea, egală cu zero se poate calcula dispersia, pentru diferite lungimi ale tuburilor de legătură obţinîndu-se valorile $D = 1{,}6$ pentru 30 cm, $D = 3{,}0$ pentru 60 cm şi $D = 5{,}1$ pentru 90 cm.

În figura 6 se prezintă variaţia absorbanţei la maximul picului, în funcţie de concentraţia Cu^{2+}, pentru diferite lungimi ale tuburilor de legătură. Se constată că în toate cazurile este o dependenţă liniară, sensibilitatea fiind mai mare în cazul tuburilor de legătură mai scurte.

În figura 7 se prezintă influenţa debitului de reactiv asupra alurei şi înălţimii semnalelor înregistrate. Din figura 6 se constată că pentru parametrii de lucru folosiţi, debitul de reactiv are o mică influenţă asupra înălţimii semnalelor înregistrate, ceea ce constituie un avantaj, nefiind necesar un control strict al acestuia. Debitul de reactiv are însă o mare influenţă asupra lăţimii semnalelor înregistrate, la debite mai mari ce atinge mai repede linia de zero şi se pot efectua, corespunzător un număr mai mare de determinări.

Numărul de determinări ce se pot face prin această metodă în unitatea de timp este mare. Astfel, lucrînd cu un volum al probei injectate de 200 µl, o lungime a tubului de legătură de 60 cm şi considerînd că în probe concentraţia Cu^{2+} nu depăşeşte 1 000 p.p.m. se pot executa un număr de 75 de analize pe oră la o valoare a debitului de 2,5 ml/min şi 300 de analize pe oră la o valoare

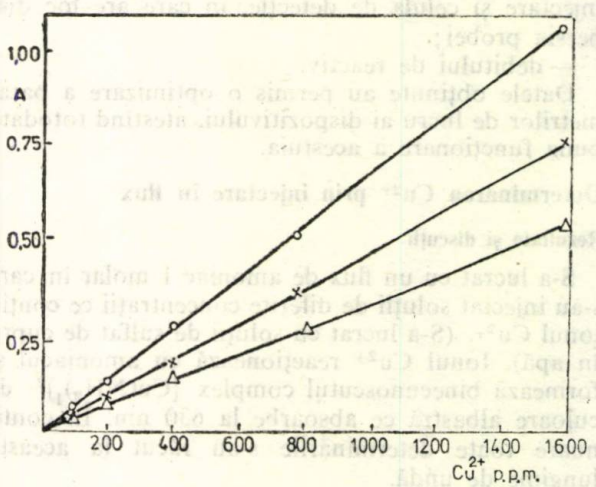


Fig. 6. Variaţia absorbanţei la maximul picului cu concentraţia ionilor Cu^{2+} din proba injectată, în funcţie de lungimea tubului dintre valva de injectare şi detector. Volum injectat 200 µl. Tuburi cu lungimea de 30 cm (○), 60 cm (×) şi 90 cm (Δ). Debit 2,5 ml/min.

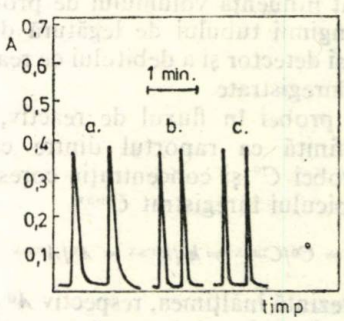


Fig. 7. Influenţa debitului de reactiv asupra semnalelor înregistrate. Volumul probei injectate 200 µl, lungimea tubului de legătură 60 cm, concentraţia Cu^{2+} 800 p.p.m. Debitul de reactiv., *a*) 2,5 ml/min; *b*) 7,5 ml/min; *c*) 10,9 ml/min.

a debitului de 10 ml/min fără să existe suprapuneri ale semnalelor înregistrate.

S-a calculat eroarea medie pătratică pentru un set de 14 determinări identice la o concentrație de 800 p.p.m. Cu^{2+} găsindu-se valoarea de 0,8% ceea ce indică o bună reproductibilitate a metodei de analiză propuse.

Concluzii

S-a construit un dispozitiv de analiză prin injectare în flux, care a fost inițial testat cu un flux de borax în care s-au injectat soluții de albastru de bromtimol, iar apoi a fost aplicat la determinarea ionilor Cu^{2+}. Determinările s-au făcut injectînd soluțiile de Cu^{2+} într-un flux de amoniac și determinînd apoi în funcție de timp absorbanța corespunzătoare complexului format. S-au studiat influența volumului de probă injectat, a lungimii tubului în care are loc dispersia, a concentrației ionilor de Cu^{2+} și a debitului de reactiv, asupra picurilor înregistrate. Rezultatele experimentale obținute cu dispozitivul realizat sînt în concordanță cu o serie de aspecte teoretice privind metoda de analiză prin injectare în flux.

Metoda permite determinarea ionilor Cu^{2+} pînă la concentrații de 50 p.p.m. eventual la concentrații mai mici, dacă se lucrează cu o celulă cu drumul optic mai lung. Sensibilitatea determinării Cu^{2+} poate fi mult mărită utilizînd același dispozitiv însă un reactiv mai sensibil pentru cupru. Selectivitatea determinărilor este foarte bună, numai ionul de Ni^{2+} putînd forma un complex de culoare albastră cu amoniacul.

Ionii ce ar putea precipita cu amoniacul cum ar fi Fe^{3+} trebuie să lipsească din probele de analizat, sau trebuie menținuți în soluție sub formă de complecși solubili. Deci, în acest caz, este necesar ca fluxului de amoniac să i se adauge și un agent complexant adecvat.

Reproductibilitatea determinărilor este foarte bună, eroarea medie pătratică fiind de 0,8%. Din momentul injectării, răspunsul se obține repede (în cîteva secunde). Dispozitivul permite efectuarea între 75 și 300 de analize pe oră, aceasta în funcție de cconentrația ionilor de Cu^{2+} din probe și de parametrii de lucru ai aparatului.

Bibliografie

1. RUZICKA, J. și HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **78**, 1975, p. 145.
2. STEWART, K. K., BEECHER, G. R. și HARE, P. E., Anal. Biochem, **70**, 1976, p. 167.
3. RUZICKA, J. și HANSEN, E. H., „Flow Injection Analysis", Wiley – Interscience, 1981.
4. RUZICKA, J., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 1041 A.
5. KUBAN, V. și GLADILOVICH, D. B., Coll. Czech. Chem. Commun., **53**, 1988, p. 1461.
6. KURODA, R., IDA, I. și OGUMA, K., Mikrochim. Acta, **1984**, I, p. 377.
7. ZHU, Z. și FANG, Z., Anal. Chim. Acta, **198**, 1987, p. 25.
8. ROCKS, B. F., WARTEL, S. M., SHERWOOD, R. A. și RILEY, C., Analyst, **110**, 1985, p. 669.
9. TYSON, J. F., Analyst, **110**, 1985, p. 419.
10. OLSEN, S., PESSENDRA, L. C. R., RUZICKA, J. și HANSEN, E. H., Analyst, **108**, 1983, p. 905.
11. MILOSAVLJEVIC, E. B., SOLUJIĆ, L., NELSON, J. H. și HENDRIX, J. L., Mikrochim. Acta, 1985, III, p. 353.
12. COETZEE, J. F. și GUNARATNA, C., Anal. Chem., **56**, 1986, p. 650.
13. TOTH, K., FUCSKO, J., LINDNER, E., FEHER, Z.. și PUNGOR, E., Anal. Chim. Acta, **179**, 1986, p. 359.
14. SHIPGUN, L. K., EREMINA, J. D. și ZOLOTOV, Y.. A., Zh. Anal. Khim., **41**, 1986, p. 1 557.
15. LAREW, L. A., MEAD, D. A. Jr. și JOHNSON, D. C., Anal. Chim. Acta, **204**, 1988, p. 43.
16. MATSUMOTO, K., KAMIKADO, H., MATSUBARA, H. și OSAJIMA, Y., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 147.
17. MOODY, G. J., SANGHERA, G. S. și THOMAS, J. D. R., Analyst, **113**, 1988, p. 1419.
18. JANATA, J. și RUZICKA, J., Anal. Chim. Acta, **139**, 1982, p. 105.
19. TOTH, K., NAGHY, G., FEHER, Z., HORWAI, G. și PUNGAR, E. Anal. Chim. Acta, **114**, 1980, p. 45.
20. LUNTE, C. E., WONG, S. W., RIDGWAY, TH. H. și HEINEMAN, W. R., Anal. Chim. Acta, **188**, 1986, p. 263.
21. LYNCH, T. P., KERNOGHAN, J. K. și WILSON, J. N., Analyst, **109**, 1984, p. 843.
22. WHITMAN, D. A., CRISTIAN, G. D. și RUZICKA, J., Analyst, **113**, 1988, p. 1821.
23. VAN STADEN, J. F., Fresenius, Z. Anal. Chem., **328**, 1987, p. 68.
24. RIOS, A., LUQUE DE CASTRO, M. D. și VALCARCEL, M., Analyst, **109**, 1984, p. 1487.
25. KAWASE, J., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 2124.
26. KOUPPARIS, M. A., WALCZAK, K. M. și MOLMSTADT, H. V., Analyst, **107**, 1982, p. 1309.
27. BELAL, F. și ANDERSON, J. L., Mikrochim. Acta, **1985**, II, p. 145.
28. MILLER, B. E., DANIELSON, N. D. și KATON, J. E., App. Spectrosc., **42**, 1988, p. 401.
29. JI HUAMIN și WANG, E., Analyst, **113**, 1988, p. 1541.
30. RUZ, J., LUQUE DE CASTRO, M. D. și VALCARCEL, M., Analyst, **112**, 1987, p. 259.
31. SHERWOOD, R. A., ROCKS, B. F. și RILEY, C., Analyst, **110**, 1985, p. 493.
32. GAETANI, E., LAURERI, C. F., VITTO, M., BORGHI, L., ELIA, G. F., NOVARINI, A., Clin. Chim. Acta, **156**, 1986, p. 71.
33. VAN STADEN, F. J., Analyst, **112**, 1987, p. 595.
34. DE RUITER, C., WOLF, J. H., BRINKMAN, U. A. și FREI, R. W., Anal. Chim. Acta, **192**, 1987, p. 267.
35. DEL VALE, M., ALONSO, J. și BARTROLI, J., Analyst, **113**, 1988, p. 1677.
36. FOSSEY, L. și CANTWELL, F. F., Anal. Chem., **54**, 1982, p. 1693.
37. KARLBERG, B., Anal. Chim. Acta, **214**, 1988, p. 29.
38. HARTENSTEIN, S. D., RUZICKA, J. și CHRISTIAN, G. D., Anal. Chem., **57**, 1985, p. 21.
39. HIRATA, SH., UMEZAKI, Y. și IKEDA, M., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 2602.
40. MACHERAS, P. E. și KOUPPARIS, M. A., Anal. Chim. Acta, **185**, 1986, p. 65.
41. KUHR, W. G. și KORF, J., Anal. Chim. Acta, **205**, 1988, p. 53.
42. TROJANECK, A. și BRUCHENSTEIN, S., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 983.
43. GORD, J. R., GORDON, G. și PACEY, G. E., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 2.
44. XIE, Y. R. și CHRISTIAN, G. D., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 1806.
45. RUZICKA, J. și HANSEN, E. A., „Flow Injection Analysis", Wiley Interscience, 1981, p. 20.

Intrat în redacție: 14.VI.1989

ION MIHALCEA
SILVIU JIPA
CONSTANTIN CAZAC
DIANA ILIE
SORIN ILIE
RADU SETNESCU
MIHAI CONTINEANU

Lioluminescența difenilaminei iradiate cu radiații ionizante

C.Z.: 535.376:547.551.2

S-a studiat lioluminescența difenilaminei iradiate cu radiații ionizante. Se propune un mecanism de apariție a radiației lioluminescente în care este implicată tranziția oxigenului, din starea excitată de singlet, la starea fundamentală de triplet.

The lyoluminescence emission from irradiated diphenylamine was studied. In the mechanism of lyoluminescence a form of singlet excited oxygen is considered as a light emitting species.

Изучалась лиолюминесценция дифениламина облученного ионизирующими радиациями. Предлагается механизм появления лиолюминесцентной радиации, в котором участвует переход кислорода из возбужденного состояния синглет в основное состояние триплет.

Este cunoscut [1, 2] că unele substanțe organice solide iradiate cu radiații ionizante la dizolvarea în solvenții corespunzători dau o emisie de lumină ce poartă denumirea de lioluminescență (LL). Tehnica lioluminescenței este folosită cu succes la studiul reacțiilor radicalilor liberi, al radiorezistenței unor compuși de interes biologic, în dozimetria radiațiilor ionizante etc. Prezenta lucrare își propune utilizarea acestei tehnici la studiul formării și stabilității radicalilor liberi care se formează la iradierea în stare solidă a difenilaminei, urmată de dizolvarea în cloroform.

S-a folosit difenilamina știindu-se că această substanță este folosită ca antioxidant în reticularea radiochimică a unor polimeri și în același timp ea poate fi o sursă de radicali peroxidici atunci cînd iradierile au loc în prezență de oxigen.

Tehnica experimentală

S-a utilizat o difenilamină cu grad de puritate analitic. Pentru iradieri s-a folosit o sursă de ^{60}Co cu o activitate de 100 Ci. Înregistrarea semnalului de lioluminescență s-a făcut cu ajutorul unui aparat construit după modelul descris de Atari și Ettinger [3]. Dizolvarea probei iradiate s-a făcut într-o celulă de cuarț plasată deasupra unui tub fotomultiplicator de tip FEU-19M, întregul ansamblu fiind închis într-o carcasă etanșă.

Proba iradiată, sub formă de pulbere ($\sim$ 60 mg) a fost introdusă în celula de măsurare a LL cu ajutorul unui dispozitiv special. Curentul anodic al tubului fotomultiplicator, ce apare prin dizolvarea probei, a fost amplificat și înregistrat cu un înregistrator X—Y tip ORION NE-230.

Experiențe preliminare au arătat că viteza procesului de dizolvare a difenilaminei în cloroform depinde de viteza de agitare a solventului. Pentru a se menține constantă influența acestui parametru, emisia de lioluminescență s-a înregistrat în condiții de agitare cu viteză constantă. Cantitatea de cloroform în care s-a dizolvat proba de difenilamină a fost de 300 cm^3 în toate experiențele.

Rezultate și discuții

În figura 1 se prezintă un semnal tipic de lioluminescență care apare prin dizolvarea în cloroform a difenilaminei iradiate. Durata emisiei este de $\sim$ 10 s. Probele de difenilamină neiradiate nu dau semnale de lioluminescență. De remarcat că fenomenul de lioluminescență apare și în cazul dizolvării difenilaminei iradiate în alți solvenți organici. Astfel, în hidrocarburi aromatice cum sînt benzenul, toluenul, xilenul, semnalul LL a fost cu 25% mai mare decît același semnal în cloroform. În CCl_4, CH_2Cl_2, C_2Cl_4 semnalul LL a fost comparabil cu cel din $CHCl_3$ în timp ce în 1,1,2-tricloretan, 1,2-dicloretan, acetonă, metilizobutilcetonă, ciclopentanonă, dioxan, *n*-heptan etc., lioluminescența difenilaminei iradiate este mult mai mică. De remarcat este faptul că prin dizolvarea difenilaminei iradiate în metanol și etanol nu s-a înregistrat emisie de lioluminescență. În figura 2 se prezintă variația intensității semnalului LL a difenilaminei cu constanta dielectrică a mediului de dizolvare. Se constată o scădere a intensității emisiei de lioluminescență cu creșterea polarității solventului.

Dr. chim. ION MIHALCEA, dr. chim. MIHAI CONTINEANU, Universitatea București, Facultatea de Chimie.
Dr. chim. SILVIU JIPA, dr. ing. CONSTANTIN CAZAC, dr. chim. DIANA ILIE.
Dr. chim. SORIN ILIE, chim. RADU SETNESCU, Institutul de Cercetare Științifică și Inginerie Tehnologică pentru Electrotehnică — București.

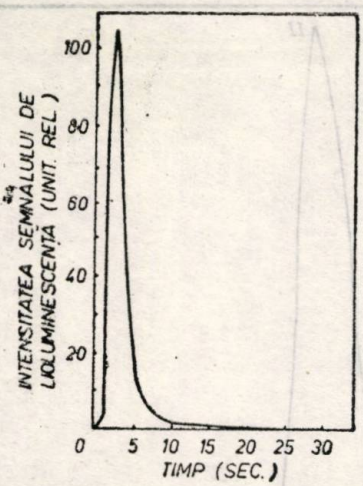


Fig. 1. Semnalul de lioluminescență al difenilaminei în cloroform. Doza de iradiere 2 MRad.

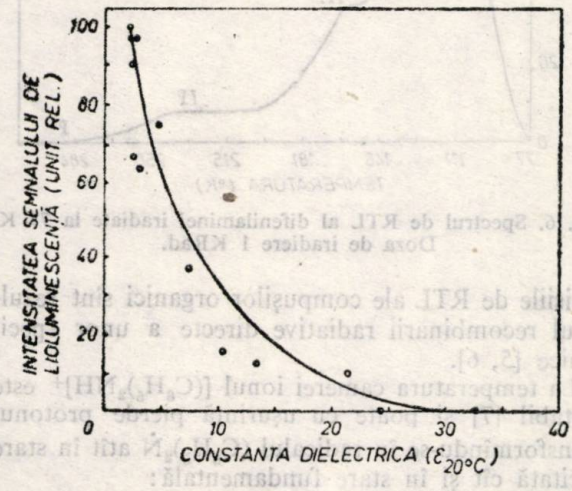


Fig. 2. Variația intensității semnalului de lioluminescență a difenilaminei cu constanta dielectrică a mediului de dizolvare. Doza de iradiere 2 MRad.

Pentru a se pune în evidență influența oxigenului asupra lioluminescenței, dizolvarea difenilaminei iradiate s-a făcut atît în solventul degazat cît și în cel nedegazat. În solventul degazat semnalul de LL a fost cu 25—30% mai mic decît semnalul obținut în probele nedegazate. Prezența unor substanțe antioxidante în solvent cum sînt trietanolamină, ortooxichinolină sau octodecil — 3-(3',5',-diterțbutil-4'-hidroxifenil) — propionatul a condus la o micșorare a semnalului LL. În figura 3 se prezintă variația intensității luminescenței difenilaminei în *o*-xilen cu concentrația ultimului dintre antioxidanții menționați. După modul în care are loc scăderea semnalului LL cu concentrația antioxidantului dizolvat în *o*-xilen se poate deduce că oxigenul este implicat în mecanismul de lioluminescență.

Variația semnalului de lioluminescență cu doza de iradiere a arătat o creștere lineară în intervalul de doze 0,07—2,0 Mrad după care s-a înregistrat un efect de saturare. Această comportare este tipică pentru formarea unor specii ionice în actul radiochimic primar, fiind cunoscut faptul că formarea radicalilor liberi prin iradiere cu radiații ionizante

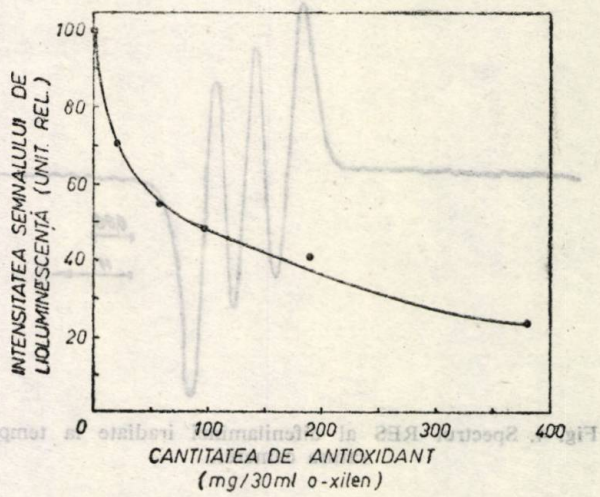


Fig. 3. Variația intensității lioluminescenței difenilaminei în *o*-xilen cu concentrația antioxidantului (IRGANOX 1 076). Doza de iradiere 2 MRad.

este dată de regulă de o relație lineară cu doza pînă la valori de ~50 Mrad [4].

Lioluminescența difenilaminei în cloroform a fost studiată la diferite momente după iradiere și la temperaturi cuprinse între 4 și 46°C. S-a constatat că semnalul LL scade în timp, iar această scădere este cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată. Astfel, timpul de înjumătățire a semnalului LL la 4°C a fost de ~200 min, în timp ce la 46°C a fost de ~1 min.

Curbele cinetice astfel obținute sînt caracteristice unor procese bimoleculare de recombinare, energia de activare rezultată din prelucrarea acestor date fiind de 23,14 kcal/mol.

Paralel cu măsurătorile de LL s-a făcut și un studiu al acumulării radicalilor liberi aplicînd metoda RES, cît și unele determinări cromatografice de hidrogen gazos rezultat în procesul de radioliză a difenilaminei (DFA). Astfel, probe policristaline de DFA s-au iradiat atît în prezența cît și în absența aerului iar semnalele RES măsurate la un spectrometru ART 5 au fost practic identice atît ca formă, cît și ca intensitate ceea ce arată că radicalii înregistrați au structuri electronice identice. Spectrul RES înregistrat are o structură hiperfină de triplet, dar insuficient rezolvat datorită interacțiunilor dipolare ale radicalilor trapați în rețeaua cristalină.

În scopul evidențierii structurii hiperfine a semnalului RES s-au iradiat și soluții concentrate de DFA în cloroform la temperatura azotului lichid și s-au măsurat spectrele respective găsindu-se că acestea sînt identice cu acelea ale probelor solide.

Dacă înregistrarea se face la temperatura camerei, se obține un spectru complet rezolvat cu o despicare de 8,9 gauss și raportul componentelor de 1:1:1 ceea ce dovedește interacțiunea electronului nepereche cu nucleul atomului de azot. Forma spectrului este dată în figura 4. Acumularea radicalilor în funcție de timpul de iradiere la temperatura camerei este prezentată în figura 5. Din această figură se vede că, concentrația radicalilor crește treptat cu doza de iradiere, iar după un timp de aproximativ

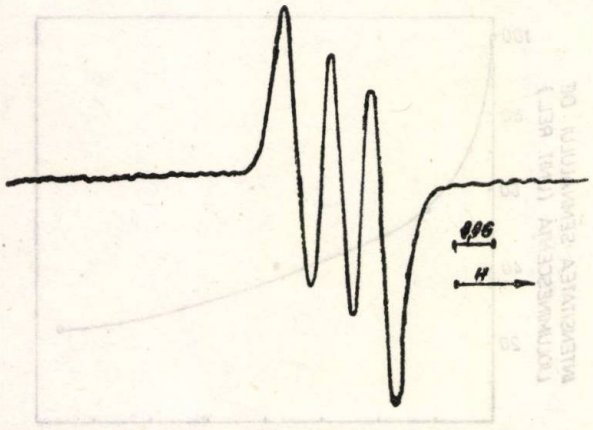


Fig. 4. Spectrul RES al difenilaminei iradiate la temperatura camerei.

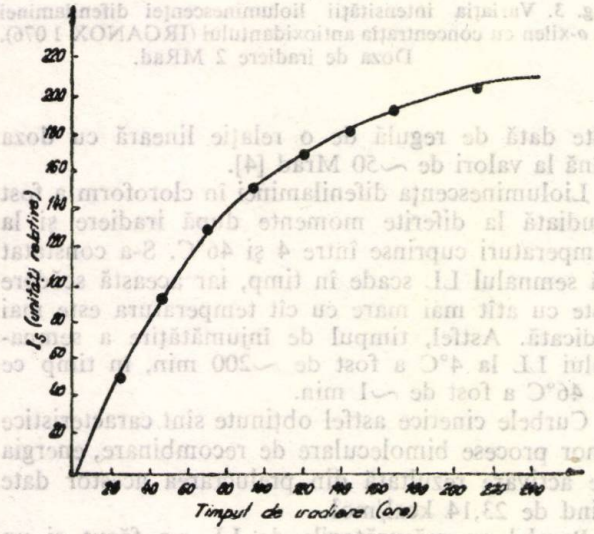


Fig. 5. Curba de acumulare a radicalilor liberi care se formează la iradierea difenilaminei cu radiaţii gama, la temperatura camerei.

200 h (50 Mrad) rămîne constantă ceea ce arată că paralel cu formarea speciilor radiolitice primare are loc şi un proces de dispariţie a lor. De remarcat că radicalii formaţi au stabilitate foarte mare la temperatura camerei. Cu creşterea temperaturii, însă, se observă o scădere treptată a intensităţii semnalului pentru ca la 54°C (temperatura de topire a cristalului) semnalul să dispară complet. Datele de RES prezentate permit atribuirea semnalelor înregistrate radicalilor $(C_6H_5)_2\dot{N}$ şi/sau $(C_6H_5)_2\dot{N}O_2$.

Pe baza datelor experimentale de LL corelate cu cele de RES şi cromatografice se poate presupune următorul mecanism de radioliză a difenilaminei în stare solidă.

Prin iradiere molecula de DFA se ionizează cu formarea ionului $(C_6H_5)_2NH^+$

$$(C_6H_5)_2NH \longrightarrow [(C_6H_5)_2NH]^+ + e^-$$

Dovada formării speciei ionice pozitive o constituie spectrul de RTL (radio-termo-luminescenţă) al DFA iradiate ridicat la temperatura azotului lichid şi prezentat în figura 6. Este ştiut faptul că

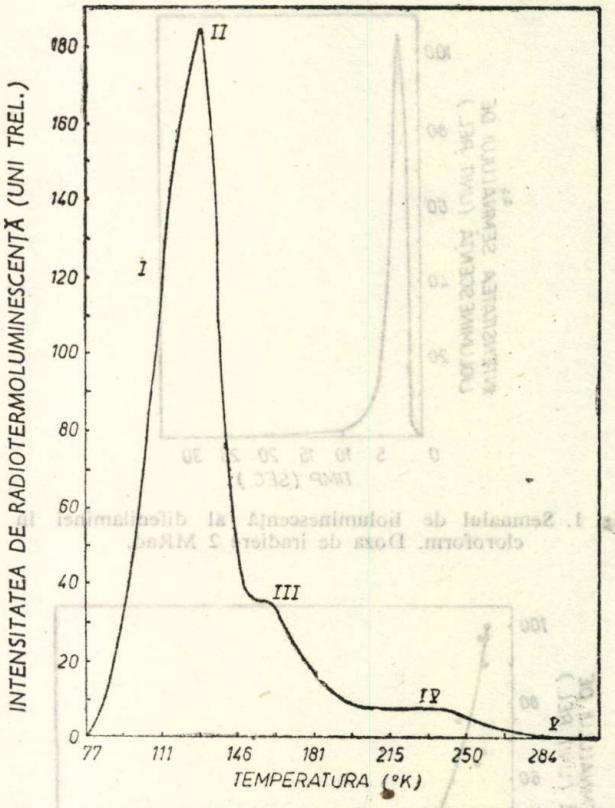


Fig. 6. Spectrul de RTL al difenilaminei iradiate la 77 K. Doza de iradiere 1 KRad.

emisiile de RTL ale compuşilor organici sînt rezultatul recombinării radiative directe a unor specii ionice [5, 6].

La temperatura camerei ionul $[(C_6H_5)_2NH]^+$ este instabil [7] şi poate cu uşurinţă pierde protonul transformîndu-se în radicalul $(C_6H_5)_2\dot{N}$ atît în stare excitată cît şi în stare fundamentală:

$$[(C_6H_5)_2NH]^+ \begin{cases} \nearrow [(C_6H_5)_2\dot{N}]^* \\ \searrow (C_6H_5)_2\dot{N} \end{cases} + H^+$$

Reacţia de scindare a protonului este urmată de reacţia:

$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$$

Formarea hidrogenului molecular a fost pusă în evidenţă pe cale cromatografică.

În stare excitată radicalul $[(C_6H_5)_2\dot{N}]^*$ poate reacţiona cu molecula paramagnetică de oxigen dizolvat în solvent formînd radicalul $(C_6H_5)_2\dot{N}O_2$ conform reacţiei:

$$[(C_6H_5)_2\dot{N}]^* + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2\dot{N}O_2$$

Recombinarea radicalilor noi formaţi are ca rezultat formarea asocierii moleculare de oxigen de tip van der Waals în starea de singlet:

$$(C_6H_5)_2\dot{N}O_2 + (C_6H_5)_2\dot{N}O_2 \longrightarrow 2\,(C_2H_5)_2\dot{N} + (O_2)_2^*$$

Din literatură este cunoscut că lungimea de undă a radiaţiei emise în cazul dizolvării în diferiţi solvenţi a multor substanţe organice iradiate este de

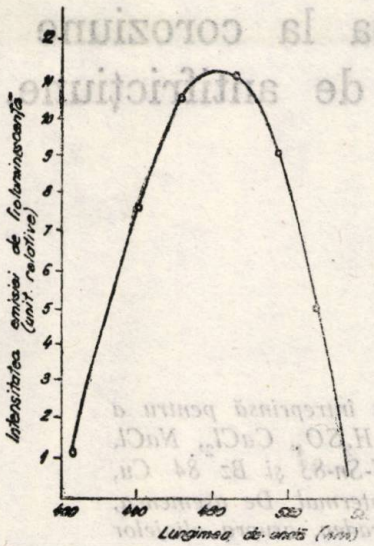


Fig. 7. Spectrul de lioluminescenţă al difenilaminei în cloroform. Doza de iradiere 2 MRad.

~480 nm [1.8]. Această emisie din vizibil este atribuită trecerii asociaţiei moleculare de oxigen din starea de singlet în starea fundamentală de triplet. Spectrul de emisie de LL determinat în prezenta lucrare este dat în figura 7 de unde se poate observa că maximul acestui spectru este în jur de 480 nm. Această emisie corespunde tranziţiei asociaţiei moleculare din starea $(^1\Delta_g)(^1\sum_g^+)$ în starea $(^3\sum_g^+)(^3\sum_g^+)$ [9]. Prin urmare se poate presupune că emisia de LL în cazul dizolvării în diferiţi solvenţi organici a difenilaminei iradiate se poate datora tranziţiei oxigenului din starea de singlet în starea fundamentală de triplet.

Mecanismul propus explică şi faptul că intensitatea semnalului de LL scade în timp după iradiere iar semnalul de RES rămîne nemodificat timp îndelungat.

Bibliografie

1. ETTINGER, K. V. şi ATARI, N. A., Fourth International Conference on Luminescence Dosimetry, Krakow – Poland, 1974, p. 417.
2. MATIUŞKOV, V. V., MIHALCENCO, G. A., IUDIN, I. V., SIGAEV, V. I., LIMAREV, A V., Izv. A.N. U.R.S.S., Ser. Fiz., 41, nr. 7, 1977, p. 1 363.
3. ATARI, N. A. şi ETTINGER, K. V., Nature (London), 247, 1974, p. 193.
4. ALFIMOV, M. V., NIKOLSKII, V. G. şi ZUBEN, N. I., Kinet. Katal. 5, 1964, p. 268.
5. BUTTERFIELD, A. W. şi ERICSON, L. G., Molec. Cryst. Lig. Cryst. 12, 1971, p. 221.
6. SAWAI, T., J. Nucl. Sci. Technol. 8, 1971, p. 685.
7. AŞCHINAZI, M. S., KORPITSKAIA, V. E. şi DAIN, V. I., Jurn. Fiz. Him. 38, 1964, p. 2 889.
8. STAUFF, J., SCHMIDKUNZ, H. şi HARTMAN, G., Nature, 198, 1963, p. 281.
9. KOSHA, M. Tokio Science University, Lectures, October, 1979.

Intrat în redacţie: 15.VI.1988

APEL!

CĂTRE TOŢI FOŞTII STUDENŢI AI FACULTĂŢII DE CHIMIE DIN UNIVERSITATEA BUCUREŞTI, AFLAŢI ASTĂZI ÎN LUMEA LARGĂ:

Facultatea de Chimie din cadrul Universităţii Bucureşti a fost distrusă de două ori:
— o dată de cutremurul din 4 martie 1977 şi
— a doua oară de Ceauşescu Elena

Facultatea de Chimie TREBUIE RECONSTRUITĂ !

Un grup de iniţiativă a hotărît să constituie o asociaţie al cărei unic scop va fi **RECONSTRUIREA** vechii Facultăţi de Chimie din Bucureşti, pe locul cunoscut de toţi, din Splaiul Independenţei.
Nădăjduim din toată inima ca toţi cei care au învăţat pe băncile acestei Facultăţi vor contribui cu ceva, în funcţie de posibilităţile fiecăruia, indiferent pe ce meridian se află.

Primim în contul nostru de la Banca Naţională filiala sector III Bucureşti (cont nr. **45.10.2.17.0**) şi de la Banca Română de Comerţ Exterior (cont nr. **47.21.472.300.3**) orice sumă în lei sau valută.

Adresa asociaţiei: „SINTOFARM" S.A.
Bd. Ion Şulea nr. 50, Bucureşti, sector III
Telefon: 30.72.37; Telex: 11849; Telefax: 30.40.62

Ne-ar bucura şi donaţii ale chimiştilor absolvenţi ai celorlalte facultăţi din ţară, precum, şi a întreprinderilor de stat şi particulare atît cash, cît şi dotări pentru laboratoare, biblioteca sau amfiteatre.
Proiectul va fi realizat prin concurs.
Donatorii vor fi trecuţi pe placa de onoare a Facultăţii.

În numele asociaţiei semnează:

PREŞEDINTE DE ONOARE
Ilie Murgulescu
Academician

PREŞEDINTE ACTIV
Mihai Gheorghiu
Director General
„SINTOFARM" S.A.

RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
LIGIA STOICA

Comportarea la coroziune a aliajelor de antifricţiune. I

C.Z.: 620.193:669.018.8

Se prezintă rezultatele obţinute la cercetarea întreprinsă pentru a stabili acţiunea corosivă a soluţiilor de HCl, H_2SO_4, $CaCl_2$, NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ asupra aliajelor Y-Sn-80, Y-Sn-83 şi Bz 84 Cu, aliaje ce se utilizează la lagărele motorului geotermal. De asemenea, s-a studiat acţiunea apei termale din zona Oradea, asupra aliajelor de mai sus.

The paper presents the results of the study of the corroding action of HCl, H_2SO_4, $CaCl_2$, NH_3Cl, NaHCO, solutions on Y-Sn-80, Y-Sn-83 and Bz 84 Cu alloys of which the geothermal motor bearings are made. The action of thermal waters on the above given alloys are given.

Излагаются результаты, полученные при исследовании, предпринятом с целью установить корродирующее действие растворов HCl, H_2SO_4, $CaCl_2$, NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_4$ на сплавы Y-Cn-80, Y-Cn-83 и B 84 Cu используемые при изготовлении подшипников геотермального мотора. Изучалось также воздействие на эти сплавы термальных вод района города Орадя.

Dezvoltarea impetuoasă a industriei a impus cercetări numeroase în domeniul materialelor şi, în special, al materialelor cu proprietăţi speciale. Astfel, foamea de energie a dat un imbold deosebit în utilizarea unor surse neconvenţionale pentru obţinerea energiei termice, electrice etc. Pe această linie se înscrie cercetarea întreprinsă pentru transformarea energiei geotermale în energie electrică, motorul geotermal realizat în ţară impunînd utilizarea unor materiale cu proprietăţi speciale, rezistente atît la acţiunile mecanice, cît şi la cele chimice, apa termală fiind un agent suficient de corosiv.

O problemă deosebită ridicată de construcţia acestui motor a constituit-o aliajele de antifricţiune. Un studiu întreprins asupra acestei probleme a condus la constatarea că aliajele de antifricţiune de tip Y-Sn-80, Y-Sn-83 şi bronzurile bifazice 84 Cu, răspund din punct de vedere calitativ, cerinţelor impuse. Compoziţia chimică a acestor aliaje este redată în tabelul 1.

Partea experimentală

În continuare, se prezintă rezultatele cercetărilor întreprinse pentru studierea comportării aliajelor Y-Sn-80, Y-Sn-83 şi a bronzului bifazic 84 Cu la acţiunea apei termale.

Dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. ing. CORNELIA BEJAN şi dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În acest scop, s-a studiat compoziţia medie a apelor termale din zona Oradea (tabelul 2).

Din tabelul 2, de unde rezultă că cei mai frecvenţi ioni impurificatori sînt Na^+, Ca^{2+}, NH_4^+, Cl^-, SO_4^{2-} şi HCO_3^-, s-a urmărit comportarea aliajelor de antifricţiune, la acţiunea următorilor reactivi: HCl, H_2SO_4, NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ şi $CaCl_2$, precum şi a apei termale din zona Oradea cu compoziţia indicată în tabelul 2.

Literatura recomandă ca studiul coroziunii să se efectueze pe baza indicilor gravimetrici, volumetrici sau a curbelor de polarizare [1—16]. Acest studiu s-a întreprins pe eşantioane cu dimensiunile de $10\times10\times2$ mm, şlefuite cu hîrtie smirghel 200, 400, 600, apoi spălate cu multă apă, degresate în benzen şi acetonă şi menţinute 24 h la exsicator pe $CaCl_2$ sic.

Concentraţiile soluţiilor utilizate sînt redate în tabelul 3, cu observaţia că ionii impurificatori, în apă termală, sînt de ordinul 0,03—0,1 N, iar testările s-au făcut pentru majoritatea reactivilor cu soluţii de concentraţii mai mari, de circa 10 ori deoarece încercările preliminarii au arătat o stabilitate relativ bună a aliajelor Y-Sn-80 şi Y-Sn-83 la soluţii de concentraţii 0,02—0,2 N.

Testările preliminarii pentru determinarea coroziunii au constat în stabilirea indicilor volumetrici de hidrogen, determinări ce s-au efectuat într-o instalaţie formată din biurete, pîlnii, pahare şi

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

Aliajul	Sn	Sb	Cu	Pb	Impurități, %					
	%				Pb	Zn	Fe	Al	As	Bi
Y–Sn-80	79–80	11–13	5–7	1–3	—	0,05	0,1	0,05	0,12	0,05
Y–Sn-83	82–84	10–12	55–65	—	0,5	0,05	0,1	0,05	0,12	0,05
Bz 84 Cu	16–17	84–83	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelul 2

COMPOZIȚIA APELOR TERMALE DIN ZONA ORADEA

	Data		
	10.II.1986	3.IX.1987	19.II.1988
*p*H	7,05	6,8	6,8
Duritate (g. germ.)	22,96	41,06	23,33
SiO_2, mg/l	151,30	82,00	134,00
Cl^-, mg/l	6 560,10	28,36	6 648,75
NO_2^-, mg/l	0,85	—	—
NO_3^-, mg/l	—	—	—
HCO_3^-, mg/l	1 637,63	180,56	1 610,60
CO_3^{2-}, mg/l	—	—	—
SO_4^{2-}, mg/l	125,92	702,43	126,33
PO_4^{3-}, mg/l	0,56	—	—
NH_4^+, mg/l	3,40	1,00	3,00
Na^+, mg/l	4 650,00	74,00	4 600,00
K^+, mg/l	120,00	4,00	230,00
Ca^{2+}, mg/l	121,34	253,24	140,28
Mg^{2+}, mg/l	26,08	24,32	15,80
Fe^{2+}, mg/l	6,40	3,53	7,20

Tabelul 3

CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR

Soluții	HCl	H_2SO_4	$CaCl_2$	NaCl	NH_4Cl	$NaHCO_3$
Concentrații, N	2	3	3	3	2	saturat
	0,2	0,3	—	—	—	—
	0,02	0,03	—	—	—	—

termostat (fig. 1). Volumul de hidrogen degajat ca urmare a reacțiilor chimice este redat în tabelul 4 și figura 2.

În cazul soluțiilor de $CaCl_2$, NaCl, NH_4Cl și $NaHCO_3$, reacțiile au loc fără degajare de hidrogen și, deci, metoda volumetrică nu se poate aplica. Acidul sulfuric fiind o soluție diluată nu reacționează cu Sn și Pb la temperatură normală, în schimb

Tabelul 4

VOLUMUL DE H_2 DEGAJAT LA COROZIUNEA ALIAJELOR Y-Sn-80

Soluții	Timp, h						
	24	72	120	140	168	240	288
H_2SO_4 2N, V_{cm^3}	—	—	—	—	—	—	—
HCl 3N, V_{cm^3}	—	—	1,8	2,4	5,7	9	25,3

reacția cu HCl decurge în mod normal cu Sn, cu formarea ionilor Sn^{2+}, ioni ce au fost puși în evidență în soluție, prin reacția de reducere a $HgCl_2$:

$$Sn + HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2 \quad (1)$$

Din datele prezentate în tabelul 4 și figura 2 se constată că volumul de hidrogen degajat nu corespunde relației [12, 13]:

$$Y = aX \quad (2)$$

unde:

Y este volumul de hidrogen degajat, cm^3;
X — timpul, h;
a — panta dreptei, cm^3/h.

Această abatere a fost atribuită unor reacții secundare între HCl și ceilalți componenți ai aliajului. Timp de 120 h, curba ar corespunde unei drepte cu panta dată de relația (2), dar la un timp mai mare se presupune că intervin reacții între ceilalți componenți și, în special, între Cu și HCl reacții verificate prin identificarea ionilor Cu^{2+} în soluție.

Din determinările efectuate se poate constata că metoda volumetrică nu poate fi aplicată în toate cazurile, deoarece există reacții în care nu se degajă H_2, sau volumul de hidrogen degajat este nesemnificativ și erorile de citire în acest caz sînt foarte mari.

Datorită acestor considerente, s-a aplicat metoda gravimetrică, care constituie modul cel mai sigur de apreciere a rezistenței la coroziune, celelalte metode conducînd la rezultate orientative, aproximative [11].

În cadrul acestei metode se ia în considerare variația de masă, în funcție de durata de acțiune a agentului corosiv, asupra metalului sau aliajului. Viteza de coroziune este dată de relația (3):

$$V\,cor = \frac{m}{S \cdot t}\ g/m^2\,h \quad (3)$$

unde:

V_{cor} este viteza de coroziune;

m — variaţia de masă, g;

S — suprafaţa expusă la coroziune, m^2;

t — timpul de expunere, h.

Date practice

Pierderile de masă, precum şi vitezele de coroziune pentru aliajele Y-Sn-80, Y-Sn-85 şi Bz-84 Cu sînt redate în tabelele 5—12.

Urmărind valorile vitezei de coroziune pentru aliajele studiate se pot face următoarele observaţii:

— vitezele de coroziune pentru aliajele Y-Sn-80 şi Y-Sn-83 sînt relativ mari în soluţiile studiate, corespunzînd unor aliaje oarecum rezistente, după scara de apreciere a rezistenţei de coroziune [2, 3], cu excepţia soluţiilor de H_2SO_4 0,3 şi 0,03 N, cînd corespund unor aliaje satisfăcătoare;

— comportarea deosebită a acestor aliaje în soluţiile de HCl 3 N este determinată de reacţia energică a Sn cu HCl;

— bronzul are o comportare mai bună în soluţiile studiate, intrînd în categoria aliajelor stabile, bine utilizabile, cu excepţia soluţiilor de NaCl 3N, unde comportarea este foarte slabă;

— aliajele Y-Sn-80 şi Y-Sn-83 au o comportare mai bună decît bronzul, în soluţiile de NaCl 3N.

Aliajele de antifricţiune, utilizate la motorul geotermal, lucrează la temperaturi superioare mediului ambiant; de aceea, s-a studiat comportarea acestora, în soluţiile de HCl 3N şi la temperatura de 60°C. S-au ales soluţiile de HCl, deoarece acestea au creat cele mai mari probleme. Rezultatele obţinute în cazul acţiunii soluţiilor de HCl 3N şi a apei termale asupra aliajelor Y-Sn-80, Y-Sn-83 şi bronz

Tabelul 5

ACŢIUNEA SOLUŢIILOR DE H_2SO_4 0,3 ŞI 0,03 N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICŢIUNE

Soluţii	T, h	Y—Sn—80			Y—Sn—83		
		S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h	S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h
H_2SO_4 0,3 N	24	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,45	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0,027
	48	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,25	$4,62 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,067
	72	—	—	—	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,068
	96	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,17	—	—	—
	120	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,10	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,087
H_2SO_4 0,03 N	24	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,47	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,091
	48	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,28	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,096
	96	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,26	$4,83 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,096
	120	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	0,26	$4,51 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,096

Tabelul 6

ACŢIUNEA SOLUŢIILOR DE HCl 0,2 ŞI 0,02 N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICŢIUNE

Soluţii	T, h	Y—Sn—80			Y—Sn—83		
		S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h	S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h
HCl 0,2 N	24	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	0,19	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,085
	48	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,23	$4,67 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,089
	72	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,27	$4.95 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,115
	96	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	0,27	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,145
HCl 0,02 N	24	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,16	$4,63 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,12
	48	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,16	$4,67 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,12
	72	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,14	$4,52 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,067
	96	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,12	$5,07 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,067

Tabelul 7

ACŢIUNEA SOLUŢIILOR DE H_2SO_4 3N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICŢIUNE

T, h	Y-Sn-80			Y-Sn-83			B_z 84 Cu		
	S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h	S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h	S, m^2	Dm, g	V, g/m^2h
24	$2,375 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,45	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,28			
48	$2,854 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,19	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,27			
72	$2,61 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,17	$5,36 \cdot 10^{-4}$	$10,2 \cdot 10^{-3}$	0,26	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,075
96	$2,90 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,10	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	0,15	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,049
120	—	—	—	—	—	—	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,034
144	—	—	—	—	—	—	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	0,026

Tabelul 8

ACȚIUNEA SOLUȚIILOR DE HCl 2N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

T, h	Y-Sn-80			Y-Sn-83			B_Z 84 Cu		
	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h
24	$2,81 \cdot 10^{-4}$	$45,4 \cdot 10^{-3}$	6,7	$5,11 \cdot 10^{-4}$	$125,6 \cdot 10^{-3}$	10,24			
48	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$75,2 \cdot 10^{-3}$	5,4	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$208,2 \cdot 10^{-3}$	8,5			
72	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$64 \cdot 10^{-3}$	3,4	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$300,8 \cdot 10^{-3}$	8,7	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,089
96	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$105,1 \cdot 10^{-3}$	3,4	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$217 \cdot 10^{-3}$	4,5	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,10
120	—	—	—	—	—	—	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,11
144	—	—	—	—	—	—	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,10

Tabelul 9

ACȚIUNEA SOLUȚIILOR $CaCl_2$ 3N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

T, h	Y-Sn-80			Y-Sn-83			B_Z 84 Cu		
	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h
24	$2,715 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,27	$5,14 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,11	—	—	—
48	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,23	$5,35 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,11	—	—	—
72	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,16	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,045	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,026
96	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,14	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,035	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,019
120	—	—	—	—	—	—	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,018
144	—	—	—	—	—	—	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,011

Tabelul 10

ACȚIUNEA SOLUȚIILOR DE NaCl 3N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

T, h	Y-Sn-80			Y-Sn-83			B_Z 84 Cu		
	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h
24	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0	0	$5,05 \cdot 10^{-4}$	0	0			—
48	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,082	$5,14 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,024			—
72	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,65 \cdot 10^{-3}$	0,28	$5,41 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,025	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$74,9 \cdot 10^{-3}$	3,96
96	$2,52 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,29	$5,28 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,025	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$78,4 \cdot 10^{-3}$	33,36
120	—	—	—	—	—	—	$2,73 \cdot 10^{-4}$	$105,8 \cdot 10^{-3}$	32,3
144	—	—	—	—	—	—	$2,58 \cdot 10^{-4}$	$1\,250 \cdot 10^{-3}$	33,6

Tabelul 11

ACȚIUNEA SOLUȚIILOR DE NH_4Cl 2 N ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

T, h	Y-Sn-80			Y-Sn-83			B_Z 84 Cu		
	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h
24	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,46	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,15	—	—	—
48	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,46	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,13	—	—	—
72	$2,36 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	0,45	$4,92 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,10	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,015
96	$2,92 \cdot 10^{-4}$	$12,7 \cdot 10^{-3}$	0,45	$5,10 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,10	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	0,007
120	—	—	—	—	—	—	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,0047
144	—	—	—	—	—	—	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,0021

Tabelul 12

ACȚIUNEA SOLUȚIILOR DE $NaHCO_3$ sat. ASUPRA ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

T, h	Y-Sn-80			Y-Sn-83			B_Z 84 Cu		
	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h
24	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,5	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,21	—	—	—
48	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,41	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,21	—	—	—
72	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,37	$5,03 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,21	$2,62 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,095
96	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,27	$4,87 \cdot 0^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	0,21	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,048
120	—	—	—	—	—	—	$2,55 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,042
144	—	—	—	—	—	—	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	0,017

Tabelul 13

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA COROZIUNII ALIAJELOR DE ANTIFRICȚIUNE

Material	T, h	HCl 2 N			Apă termală		
		S, m²	Dm, g	V, g/m²h	S, m²	Dm, g	V, g/m²h
Y–Sn–83	2	$5{,}13 \cdot 10^{-4}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	3,1	$4{,}94 \cdot 10^{-4}$	0	0
	4	$5{,}34 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	3,4	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$	0	0
	6	$4{,}97 \cdot 10^{-4}$	$14{,}2 \cdot 10^{-3}$	4,7	$5{,}28 \cdot 10^{-4}$	0	0
	8	$5{,}28 \cdot 10^{-4}$	$88{,}9 \cdot 10^{-3}$	21,0	$5{,}26 \cdot 10^{-4}$	0	0
Y–Sn–80	2	$2{,}77 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	6,8	$2{,}99 \cdot 10^{-4}$	0	0
	4	$2{,}71 \cdot 10^{-4}$	$7{,}7 \cdot 10^{-3}$	7,1	$2{,}97 \cdot 10^{-4}$	0	0
	6	$3{,}07 \cdot 10^{-4}$	$14{,}3 \cdot 10^{-3}$	7,8	$2{,}98 \cdot 10^{-4}$	0	0
	8	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$17{,}6 \cdot 10^{-3}$	8,4	$2{,}84 \cdot 10^{-4}$	0	0
Poz. 84 Cu	8	—	—	—	$2{,}53 \cdot 10^{-4}$	0	0

84 Cu sînt redate în tabelul 13.

Comparînd datele din tabelul 13 cu cele din tabelul 8, se constată o creștere substanțială a coroziunii aliajelor Y-Sn-80 și Y-Sn-83 cu creșterea temperaturii. Acțiunea apei termale asupra celor trei aliaje studiate nu se manifestă nici la 60°C, fapt pozitiv pentru utilizarea acestora la construcția motorului geotermal. De asemenea, se mai constată că aliajul Y-Sn-80 are o comportare mai bună la acțiunea HCl 3N atît în condiții normale de temperatură, cît și la 60°C, în comparație cu aliajul Y-Sn-83.

Concluzii

Urmărind comportarea aliajelor Y-Sn-80, Y-Sn-83 și a bronzului bifazic 84 Cu la acțiunea diverșilor reactivi, ai căror ioni se găsesc în apa termală, precum și a apei termale, se pot trage următoarele concluzii:

— soluțiile de HCl, H_2SO_4, $CaCl_2$, NaCl, NH_4Cl, $NaHCO_3$ de concentrații 2—3N au o acțiune corosivă pronunțată la temperatura normală;

— la temperatura superioară (60°C) celei normale, acțiunea corosivă a acestor medii asupra aliajelor indicate crește;

— aliajul Y-Sn-83 se comportă mai bine decît Y-Sn-80, în soluții de $CaCl_2$ 3N, NaCl 2N, NH_4Cl 2N și $NaHCO_3$ saturat;

— bronzul 84 Cu, comparativ cu aliajele Y-Sn-80 și Y-Sn-83, are o stabilitate mai bună în soluții de H_2SO_4 2N, HCl 3N, $CaCl_2$ 2N, NH_4Cl 2N și $NaHCO_3$ sat., dar mult mai slabă în soluție de NaCl 2N;

— apa termală nu reacționează cu cele trei aliaje indicate, nici în condiții normale, nici la temperaturi ridicate.

Studiul întreprins a scos în evidență posibilitatea de utilizare a celor trei aliaje la construcția motorului geotermal, deoarece apa termală nu acționează nici la temperaturi ridicate (60°C) asupra acestor aliaje.

Bibliografie

1. ONICIU, L. și CONSTANTINESCU, E., „Electrochimie și coroziune" Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
2. CONSTANTINESCU, M. și BADEA, T., „Coroziunea și protecția anticorosivă", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1978.
3. MIHALCU, M. și DRĂGĂNOIU, M., „Coroziunea și combaterea ei în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1978.
4. CAZAUD, R., „Le frottement et l'usure des metaux les antifrictions", Dunod, Paris, 1982.
5. ORLEVSKI, P., „Comment veinere la corrosion metalique", Eyrelles Paris, 1973.
6. EVANS, U. N., „Metallic Corrosion Pasivity and Protection", Londra 1968.
7. DRIMUȘ, I. și LUPU, A., „Rev. Chim. (București), **28**, nr. 11, 1977, p. 1 073.
8. IENCIU, M. și colectiv, „Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
9. LUDUȘAN, E. și CIMPOIERU, C., Rev. Chim. (București), 33, nr. 1. 1982, p. 57.
10. BURGHELEA, G., Rev. Chim. (București), 33, nr. 3, 1982, p. 279.
11. CREȚU, S. și POPESCU, E., Rev. Chim. (București), 33, nr. 2, 1982, p. 177.
12. LUPU, A. și ANGHEL, M., Rev. Chim. (București), **27**, nr. 7, 1976, p. 631.
13. POPESCU, P., SPILIADIS, V., GEORGESCU, O., IVĂȘCAN, S. și APOSTOLESCU, M., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 9, 1985, p. 839.
14. GEUDA, V. A., Corrosion Science, **20**, nr. 10, 1980, p. 1 091.
15. BEIZADEA, G., IOACHIMESCU, O., MANIU, G. și VIȘINESCU, L., Rev. Chim. (București), 33, nr. 5, 1982, p. 483.
16. BURGHELEA, G., „Teză doctorat", I.P.B., 1976.

Intrat în redacție: 10.VI.1989

ALECSANDRU PAVEL

Calculul și prescrierea tehnică a coeficienților (factorilor) de siguranță (securitate)

C.Z.: 539.4:620.17

Condiția de rezistență mecanică, în formularea sa generală, se corelează cu cea corespunzătoare încercării la rece de presiune hidraulică sau pneumatică și, astfel, se obțin restricțiile privind prescrierea valorilor coeficienților (factorilor) de siguranță (securitate) — față de limita tehnică de curgere și, respectiv, față de rezistența de rupere — în dependență de simplexurile caracterizante k, β și $\bar{\sigma}$.

The generally formulated concept of mechanical resistance is linked to that corresponding to the cold test of hydraulic or pneumatic pressure and, therefore, the restrictions regarding the annulment of the values of the security coefficients-as against the flow limit and the breaking limit respectively-depending on the characteristic k, β and $\bar{\sigma}$ simplexes are obtained.

Условие механической прочности в его общей формулировке коррелируют с условием, соответствующим испытанию на холоду гидравлическим или пневматическим давлением и таким образом получают ограничения по предписанию значений коэффициентов (факторов) надёжности (безопасности) — по отношению к техническому пределу течения и, соответственно, по отношению к сопротивлению разрыву — в зависимости от характеризующих симплексов k, β и $\bar{\sigma}$.

În forma sa generală cea mai simplă, condiția de rezistență mecanică pentru o anumită stare de solicitare se poate exprima astfel [2]:

$$TM_{max} < TM^{t}_{ref}, \tag{1}$$

în care: TM_{max} reprezintă tensiunea mecanică (σ sau τ) maximă de calcul, N/mm², evaluată strict conform principiilor fundamentale ale inginerici mecanice; TM^{t}_{ref} — mărimea de referință, N/mm², care reprezintă întotdeauna o anumită caracteristică mecanică — de tip σ sau de tip τ [1—3] — a materialului de bază, la temperatura t de calcul și care determină capacitatea portantă minimă probabilă a materialului nominalizat. Prin urmare, raportul:

$$\frac{TM^{t}_{ref}}{TM_{max}} = c > 1 \tag{2}$$

cuantifică rezerva de capacitate portantă minimă probabilă și, în mod unanim, se numește *coeficient* — global, unic — *de siguranță*, în literatura europeană [1—7 etc.], respectiv *factor de securitate*, în literatura de limbă engleză.

Introducînd pentru cazul general notația:

$$TM_a = \frac{TM^{t}_{ref}}{c} < TM^{t}_{ref}, \tag{3}$$

care reprezintă așa-numita *rezistență* (tensiunea mecanică) *admisibilă* (σ_a sau τ_a) a materialului de bază, condiția de rezistență mecanică (1) se aduce la următoarea formă evidentă:

$$TM_{max} \leqslant TM_a = \frac{TM^{t}_{ref}}{c} < TM^{t}_{ref}. \tag{4}$$

Pentru alternativele practice care implică încercarea la rece de presiune hidraulică (indice h) sau pneumatică (indice p), întrucît [6, 7]:

$$p_{h,p} = \beta p_{max}, \tag{5}$$

condiția de rezistență mecanică (4) se metamorfozează astfel [1, 3]:

$$\sigma_{h,p} = \beta\sigma_{max} \leqslant \beta\sigma_a \leqslant k\sigma_c < \sigma_c, \tag{6}$$

respectiv:

$$\sigma_{h,p} = \beta\sigma_{max} \leqslant \beta\sigma_a \leqslant k\bar{\sigma}\sigma_r < \sigma_r, \tag{7}$$

în care: $p_{h,p}$ este presiunea manometrică de încercare hidraulică sau pneumatică, MPa (N/mm²); p_{max} — presiunea manometrică maximă de lucru sau de calcul, MPa (N/mm²); $\sigma_{h,p}$ — tensiunea

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești. Facultatea de Utilaj Petrolier și Petrochimic.

mecanică efectivă, maximă, din peretele structurii date, evident, în condițiile încercării de presiune hidraulică sau pneumatică, N/mm²; σ_{max} — idem, în condițiile presurizării interioare la intensitatea p_{max}, N/mm²; $\sigma_a = \sigma_c/c_c$, respectiv $\sigma_a = \sigma_r/c_r$ — rezistența admisibilă a materialului de bază pus în operă, la temperatura de calcul t, N/mm²; $\sigma_c = \sigma_{0,2} = R_{0,2}$ — limita tehnică de curgere a materialului de bază, la temperatura de calcul t, N/mm²; $\sigma_r = R_m$ — rezistența de rupere a materialului de bază, de asemenea la temperatura de calcul t, N/mm²; $c_c = \sigma_c/\sigma_a = R_{0,2}/\sigma_a$ și $c_r = \sigma_r/\sigma_a = R_m/\sigma_a$ — coeficientul de siguranță (factorul de securitate) față de limita tehnică de curgere și, respectiv, față de rezistența de rupere; $\beta = p_{h,p}/p_{max}$ — factorul numeric (supraunitar) care determină intensitatea de presurizare — la rece — hidraulică sau pneumatică; $k < 1,00$ — factorul numeric (subunitar) considerînd rezerva — nominalizată ca atare de fiecare dată [6,7] — față de limita tehnică de curgere; $\bar{\sigma} = \sigma_c/\sigma_r = R_{0,2}/R_m$ — simplexul de caracterizare mecanică, corespunzător materialului de bază pus în operă.

Din (6) rezultă imediat:

$$c_c \geqslant \frac{\beta}{k}, \qquad (8)$$

iar din (7) se obține:

$$c_r \geqslant \frac{\beta}{k\bar{\sigma}}, \qquad (9)$$

astfel că:

$$c_c = \bar{\sigma}\, c_r, \quad \text{respectiv} \quad c_r = \frac{c_c}{\bar{\sigma}}. \qquad (10, 11)$$

Pentru valorile *uzuale* $\beta \in [1,0; 2,0]$, $k \in [0,75; 1,00]$ și $\bar{\sigma} \in [0,45; 0,90]$, în tabelele 1 și 2 se redau valorile *minime*, calculate cu formulele (8) și (9), ale coeficienților de siguranță (factorilor de securitate) c_c și c_r, în principal evidențiindu-se următoarele:

— pentru a se asigura coeficientul de siguranță (factorul de securitate) *normat* $c_c = 1,50$, impus prin PT ISCIR C 4-83 [6], este necesar ca factorul numeric β al încercării la rece de presiune hidraulică sau pneumatică să nu depășească valorile rezultate

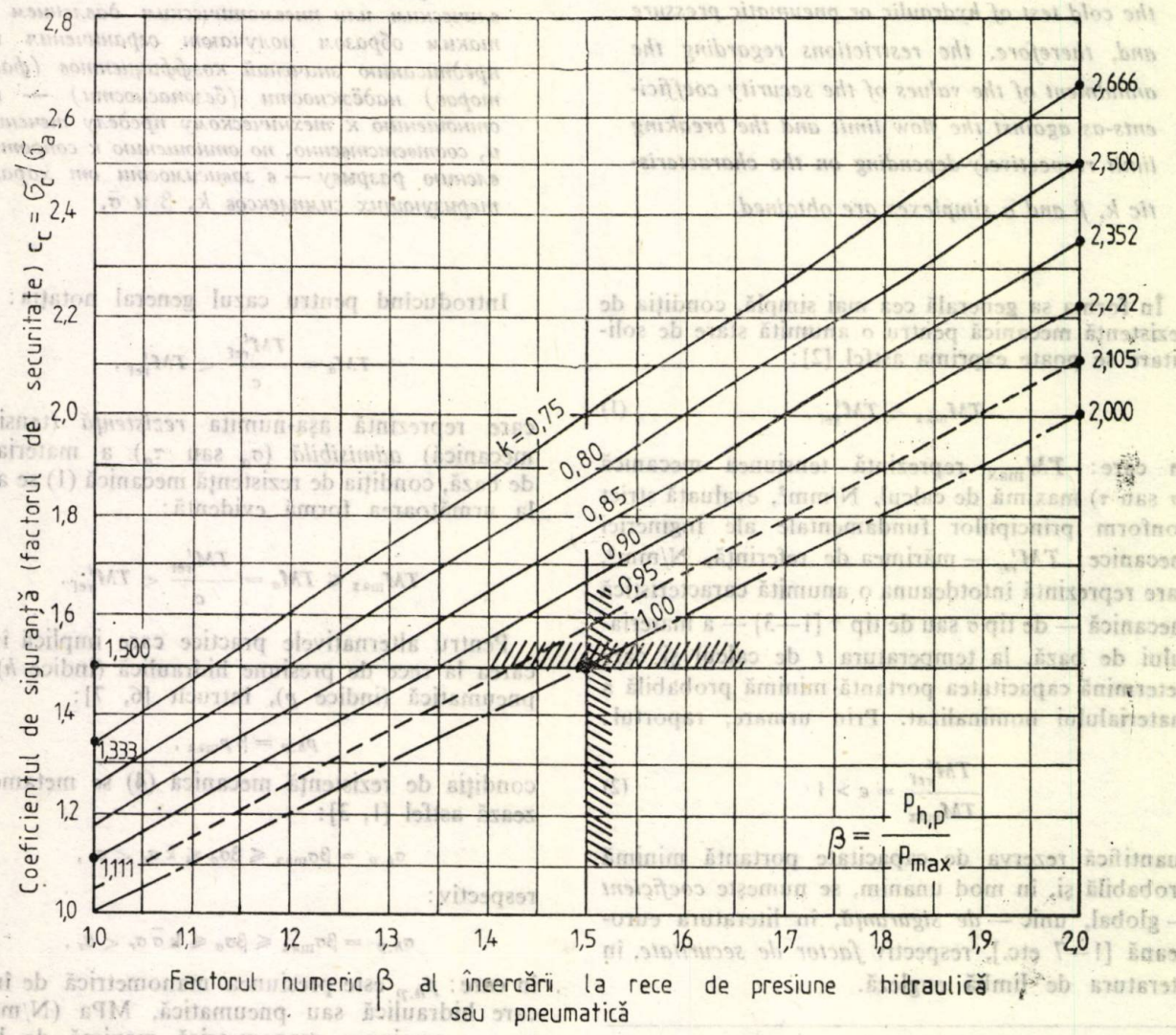


Fig. 1. Dependența coeficientului de siguranță (factorului de securitate) c_c (valori minime) de factorii numerici β și k.

Tabelul 1

COEFICIENTUL DE SIGURANȚĂ (FACTORUL DE SECURITATE) FAȚĂ DE LIMITA TEHNICĂ DE CURGERE c_c (VALORI MINIME)

k \ β	1,00	1,10	1,20	1,25	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,00
0,75	1,333	1,466	1,600	1,666	1,733	1,866	2,000	2,133	2,266	2,400	2,533	2,666
0,80	1,250	1,375	1,500	1,562	1,625	1,750	1,875	2,000	2,125	2,250	2,375	2,500
0,85	1,176	1,294	1,411	1,470	1,529	1,647	1,764	1,882	2,000	2,117	2,235	2,352
0,90	1,111	1,222	1,333	1,388	1,444	1,555	1,666	1,777	1,888	2,000	2,111	2,222
0,95	1,052	1,157	1,263	1,315	1,368	1,473	1,578	1,684	1,789	1,894	2,000	2,105
1,00	1,000	1,100	1,200	1,250	1,300	1,400	1,500	1,600	1,700	1,800	1,900	2,000

ca atare din figura 1 și centralizate în tabelul 3; ca urmare, formulele:

$$p_h = 1{,}25\ p_{max}\frac{\sigma_a^{20}}{\sigma_a}, \qquad (12)$$

$$p_p = 1{,}1\ p_{max}\frac{\sigma_a^{20}}{\sigma_a}, \qquad (13)$$

(în care σ_a^{20} corespunde temperaturii standard normale $t_n = 20 \pm 4$ °C), redate astfel în prescripțiile tehnice oficiale *C* 4-83, trebuie *corectate* prin includerea și limitarea factorului β din tabelul 3, mai ales dacă se reține în plus că $\sigma_a^{20}/\sigma_a \geqslant 1$; în acest sens, s-ar putea avea în vedere formulele:

$$p_h \leqslant 1{,}35\ p_{max}, \text{ cînd } k \leqslant 0{,}90; \qquad (14)$$

$$p_p \leqslant (1{,}125 \ldots 1{,}200)\ p_{max}, \text{ cînd } k \leqslant 0{,}75 \ldots 0{,}80; \qquad (15)$$

— coeficientul de siguranță (factorul de securitate) *normat* $c_c = 1{,}30$, impus prin PT ISCIR C 5-84 [7], este asigurat ca atare numai în cazul *nepractic* cu $\beta = 1{,}00$; pentru cazurile *reale* cu $\beta = 1{,}50$, se impune corectarea prescripțiilor tehnice oficiale menționate prin adoptarea unui coeficient de siguranță (factor de securitate) $c_c = 2{,}00$ pentru $k = 0{,}75$, respectiv $c_c = 1{,}67$ pentru $k = 0{,}90$ (tabelul 1 și

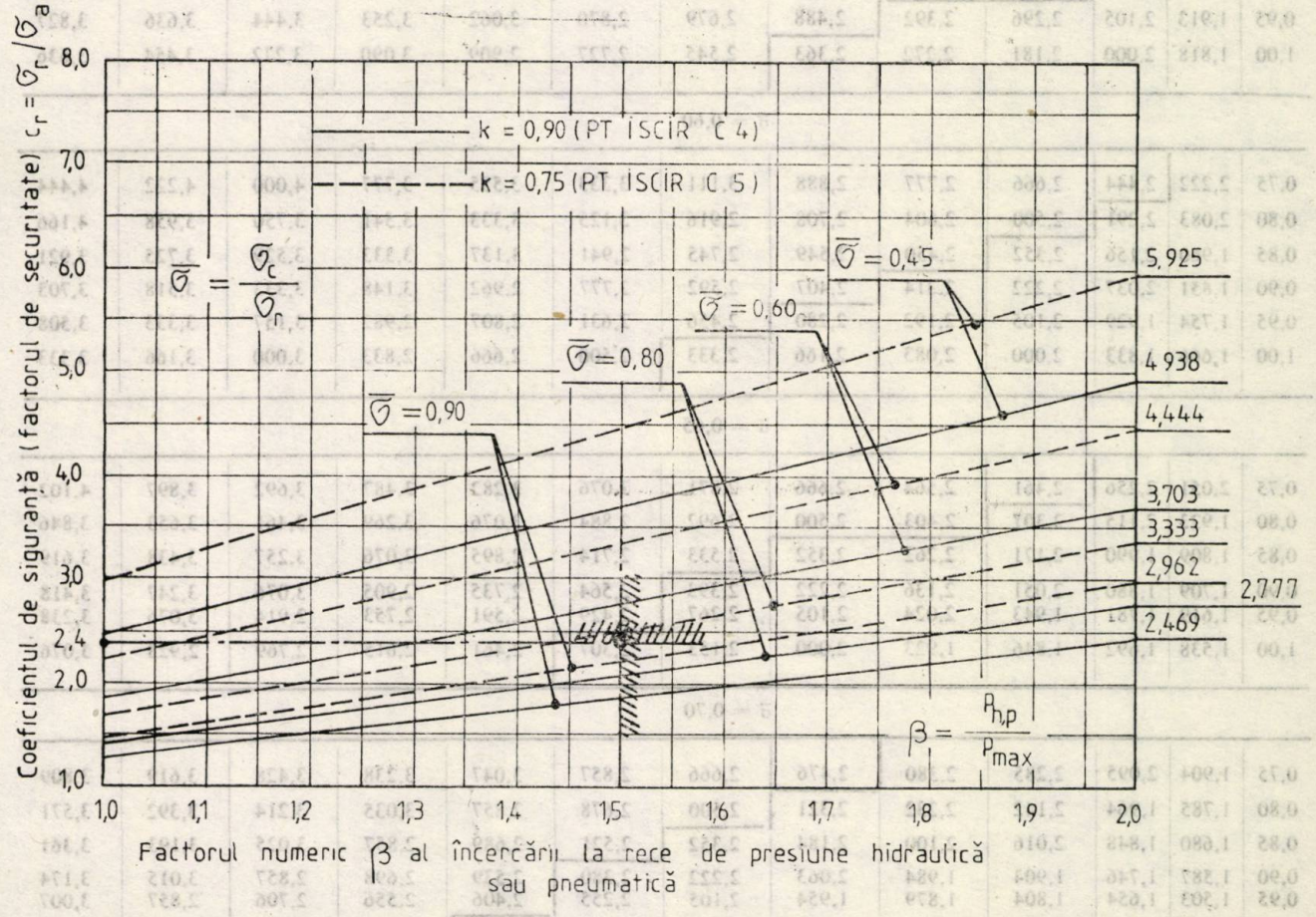


Fig. 2. Dependența coeficientului de siguranță (factorului de securitate) c_r (valori minime) de factorii numerici β și *k* respectiv de simplexul de caracterizare mecanică $\bar{\sigma}$.

Tabelul 2

COEFICIENTUL DE SIGURANȚĂ (FACTORUL DE SECURITATE) FAȚĂ DE REZISTENȚA DE RUPERE c_r (VALORI MINIME)

k \ β	1,00	1,10	1,20	1,25	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,00
						$\bar{\sigma} = 0,45$						
0,75	2,962	3,259	3,555	3,703	3,851	4,148	4,444	4,740	5,037	5,333	5,629	5,925
0,80	2,777	3,055	3,333	3,472	3,611	3,888	4,166	4,444	4,722	5,000	5,277	5,555
0,85	2,614	2,875	3,137	3,267	3,398	3,660	3,921	4,183	4,444	4,705	4,967	5,228
0,90	2,469	2,716	2,962	3,086	3,209	3,456	3,703	3,950	4,197	4,444	4,691	4,938
0,95	2,339	2,573	2,807	2,923	3,040	3,274	3,508	3,742	3,976	4,210	4,444	4,678
1,00	2,222	2,444	2,666	2,777	2,888	3,111	3,333	3,555	3,777	4,000	4,222	4,444
						$\bar{\sigma} = 0,50$						
0,75	2,666	2,933	3,200	3,333	3,466	3,733	4,000	4,266	4,533	4,800	5,066	5,333
0,80	2,500	2,750	3,000	3,125	3,250	3,500	3,750	4,000	4,250	4,500	4,750	5,000
0,85	2,352	2,588	2,823	2,941	3,058	3,294	3,529	3,764	4,000	4,235	4,470	4,705
0,90	2,222	2,444	2,666	2,777	2,888	3,111	3,333	3,555	3,777	4,000	4,222	4,444
0,95	2,105	2,315	2,526	2,631	2,736	2,947	3,157	3,368	3,578	3,789	4,000	4,210
1,00	2,000	2,200	2,400	2,500	2,600	2,800	3,000	3,200	3,400	3,600	3,800	4,000
						$\bar{\sigma} = 0,55$						
0,75	2,424	2,666	2,909	3,030	3,151	3,393	3,636	3,878	4,121	4,363	4,606	4,848
0,80	2,272	2,500	2,727	2,840	2,954	3,181	3,409	3,636	3,863	4,090	4,318	4,545
0,85	2,139	2,352	2,566	2,673	2,780	2,994	3,208	3,422	3,636	3,850	4,064	4,278
0,90	2,020	2,222	2,424	2,525	2,626	2,828	3,030	3,232	3,434	3,636	3,838	4,040
0,95	1,913	2,105	2,296	2,392	2,488	2,679	2,870	3,062	3,253	3,444	3,636	3,827
1,00	1,818	2,000	2,181	2,272	2,363	2,545	2,727	2,909	3,090	3,272	3,454	3,636
						$\bar{\sigma} = 0,60$						
0,75	2,222	2,444	2,666	2,777	2,888	3,111	3,333	3,555	3,777	4,000	4,222	4,444
0,80	2,083	2,291	2,500	2,604	2,708	2,916	3,125	3,333	3,541	3,750	3,958	4,166
0,85	1,960	2,156	2,352	2,450	2,549	2,745	2,941	3,137	3,333	3,529	3,725	3,921
0,90	1,851	2,037	2,222	2,314	2,407	2,592	2,777	2,962	3,148	3,333	3,518	3,703
0,95	1,754	1,929	2,105	2,192	2,280	2,456	2,631	2,807	2,982	3,157	3,333	3,508
1,00	1,666	1,833	2,000	2,083	2,166	2,333	2,500	2,666	2,833	3,000	3,166	3,333
						$\bar{\sigma} = 0,65$						
0,75	2,051	2,256	2,461	2,564	2,666	2,871	3,076	3,282	3,487	3,692	3,897	4,102
0,80	1,923	2,115	2,307	2,403	2,500	2,692	2,884	3,076	3,269	3,461	3,653	3,846
0,85	1,809	1,990	2,171	2,262	2,352	2,533	2,714	2,895	3,076	3,257	3,438	3,619
0,90	1,709	1,880	2,051	2,136	2,222	2,393	2,564	2,735	2,905	3,076	3,247	3,418
0,95	1,619	1,781	1,943	2,024	2,105	2,267	2,429	2,591	2,753	2,914	3,076	3,238
1,00	1,538	1,692	1,846	1,923	2,000	2,153	2,307	2,461	2,615	2,769	2,923	3,076
						$\bar{\sigma} = 0,70$						
0,75	1,904	2,095	2,285	2,380	2,476	2,666	2,857	3,047	3,238	3,428	3,619	3,809
0,80	1,785	1,964	2,142	2,232	2,321	2,500	2,678	2,857	3,035	3,214	3,392	3,571
0,85	1,680	1,848	2,016	2,100	2,184	2,352	2,521	2,689	2,857	3,025	3,193	3,361
0,90	1,587	1,746	1,904	1,984	2,063	2,222	2,380	2,539	2,698	2,857	3,015	3,174
0,95	1,503	1,654	1,804	1,879	1,954	2,105	2,255	2,406	2,556	2,706	2,857	3,007
1,00	1,428	1,571	1,714	1,785	1,857	2,000	2,142	2,285	2,428	2,571	2,714	2,857

Tabelul 2 (continuare)

k \ β	1,00	1,10	1,20	1,25	1,30	1,40	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90	2,00
						$\bar{\sigma} = 0{,}75$						
0,75	1,777	1,955	2,133	2,222	2,311	2,488	2,666	2,844	3,022	3,200	3,377	3,555
0,80	1,666	1,833	2,000	2,083	2,166	2,333	2,500	2,666	2,833	3,000	3,166	3,333
0,85	1,568	1,725	1,882	1,960	2,039	2,196	2,352	2,509	2,666	2,823	2,980	3,137
0,90	1,481	1,629	1,777	1,851	1,925	2,074	2,222	2,370	2,518	2,666	2,814	2,962
0,95	1,403	1,543	1,684	1,754	1,824	1,964	2,105	2,245	2,385	2,526	2,666	2,807
1,00	1,333	1,466	1,600	1,666	1,733	1,866	2,000	2,133	2,266	2,400	2,533	2,666
						$\bar{\sigma} = 0{,}80$						
0,75	1,666	1,833	2,000	2,083	2,166	2,333	2,500	2,666	2,833	3,000	3,166	3,333
0,80	1,562	1,718	1,875	1,953	2,031	2,187	2,343	2,500	2,656	2,812	2,968	3,125
0,85	1,470	1,617	1,764	1,838	1,911	2,058	2,205	2,352	2,500	2,647	2,794	2,941
0,90	1,388	1,527	1,666	1,736	1,805	1,944	2,083	2,222	2,361	2,500	2,638	2,777
0,95	1,315	1,447	1,578	1,644	1,710	1,842	1,973	2,105	2,236	2,368	2,500	2,631
1,00	1,250	1,375	1,500	1,562	1,625	1,750	1,875	2,000	2,125	2,250	2,375	2,500
						$\bar{\sigma} = 0{,}85$						
0,75	1,568	1,725	1,882	1,960	2,039	2,196	2,352	2,509	2,666	2,823	2,980	3,137
0,80	1,470	1,617	1,764	1,838	1,911	2,058	2,205	2,352	2,500	2,647	2,794	2,941
0,85	1,384	1,522	1,660	1,730	1,799	1,937	2,076	2,214	2,352	2,491	2,629	2,768
0,90	1,307	1,437	1,568	1,633	1,699	1,830	1,960	2,091	2,222	2,352	2,483	2,614
0,95	1,238	1,362	1,486	1,547	1,609	1,733	1,857	1,981	2,105	2,229	2,352	2,476
1,00	1,176	1,294	1,411	1,470	1,529	1,647	1,764	1,882	2,000	2,117	2,235	2,352
						$\bar{\sigma} = 0{,}90$						
0,75	1,481	1,629	1,777	1,851	1,925	2,074	2,222	2,370	2,518	2,666	2,814	2,962
0,80	1,388	1,527	1,666	1,736	1,805	1,944	2,083	2,222	2,361	2,500	2,638	2,777
0,85	1,307	1,437	1,568	1,633	1,699	1,830	1,960	2,091	2,222	2,352	2,483	2,614
0,90	1,234	1,358	1,481	1,543	1,604	1,728	1,851	1,975	2,098	2,222	2,345	2,469
0,95	1,169	1,286	1,403	1,461	1,520	1,637	1,754	1,871	1,988	2,105	2,222	2,339
1,00	1,111	1,222	1,333	1,388	1,444	1,555	1,666	1,777	1,888	2,000	2,111	2,222

Tabelul 3

CORELAREA FACTORILOR NUMERICI k şi β PENTRU ASIGURAREA COEFICIENTULUI DE SIGURANŢĂ (FACTORULUI DE SECURITATE) NORMAT [6] $c_c = 1{,}50$

Factorul k	Factorul β	Observaţii
0,75*	$\leqslant 1{,}125$	
0,80	$\leqslant 1{,}200$	
0,85	$\leqslant 1{,}275$	
0,90**	$\leqslant 1{,}350$	$p_{ii,p} = \beta p_{max}$
0,95	$\leqslant 1{,}425$	
1,00	$\leqslant 1{,}500$	

* Impus prin PT ISCIR C 5-84 [7].
** Impus prin PT ISCIR C 4-83 [6].

fig. 1), optîndu-se predilect pentru ultima alternativă;

— asigurarea coeficientului de siguranţă (factorului de securitate) *normat* $c_r = 2{,}40$, impus prin PT ISCIR C 4-83 [6], este indubitabilă numai dacă factorul numeric β al încercării la rece de presiune hidraulică sau pneumatică corespunde restricţiilor rezultate astfel din tabelul 2, sintetizate centralizat în tabelul 4 şi ilustrate exemplificativ în figura 2;

— pentru $\beta = 1{,}35$, care este o valoare de *limită maximă* în restricţia (14), din figura 2 se obţin valorile exemplificative c_r care sînt redate în tabelul 5;

— pentru $\beta = 1{,}125$, valoare minimă corespunzătoare restricţiei (15), din aceeaşi figură 2 se obţin

Tabelul 4

CORELAREA FACTORILOR NUMERICI k, β şi $\bar{\sigma}$ PENTRU ASIGURAREA COEFICIENTULUI DE SIGURANŢĂ (FACTORULUI DE SECURITATE NORMAT [6] $c_r = 2,40$

Factorul k \ Simplexul $\bar{\sigma}$	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80	0,85	0,90
0,75*	—	—	—	$\beta = 1,00$	$\beta \leqslant 1,10$	$\beta \leqslant 1,25$	$\beta \leqslant 1,30$	$\beta \leqslant 1,40$	$\beta \leqslant 1,50$	$\beta \leqslant 1,60$
0,80	—	—	$\beta = 1,00$	$\beta \leqslant 1,10$	$\beta \leqslant 1,20$	$\beta \leqslant 1,30$	$\beta \leqslant 1,40$	$\beta \leqslant 1,50$	$\beta \leqslant 1,60$	$\beta \leqslant 1,70$
0,85	—	$\beta = 1,00$	$\beta \leqslant 1,10$	$\beta \leqslant 1,20$	$\beta \leqslant 1,30$	$\beta \leqslant 1,40$	$\beta \leqslant 1,50$	$\beta \leqslant 1,60$	$\beta \leqslant 1,70$	$\beta \leqslant 1,80$
0,90**	—	$\beta = 1,00$	$\beta \leqslant 1,10$	$\beta \leqslant 1,25$	$\beta \leqslant 1,40$	$\beta \leqslant 1,50$	$\beta \leqslant 1,60$	$\beta \leqslant 1,70$	$\beta \leqslant 1,80$	$\beta \leqslant 1,90$
0,95	$\beta = 1,00$	$\beta \leqslant 1,10$	$\beta \leqslant 1,25$	$\beta \leqslant 1,30$	$\beta \leqslant 1,40$	$\beta \leqslant 1,50$	$\beta \leqslant 1,70$	$\beta \leqslant 1,80$	$\beta \leqslant 1,90$	$\beta \leqslant 2,00$
1,00	$\beta = 1,00$	$\beta \leqslant 1,20$	$\beta \leqslant 1,30$	$\beta \leqslant 1,40$	$\beta \leqslant 1,50$	$\beta \leqslant 1,60$	$\beta \leqslant 1,80$	$\beta \leqslant 1,90$	$\beta \leqslant 2,00$	$\beta \leqslant 2,00$

* Impus prin PT ISCIR C 5-84 [7].
** Impus prin PT ISCIR C 4-84 [6].

valorile exemplificative c_r — identice cu precedentele — care sînt redate tot în tabelul 5;

Tabelul 5

VALORI EXEMPLIFICATIVE c_r, OBŢINUTE DIN FIGURA 2

Factorul k	Factorul β	Simplexul de caracterizare mecanică $\bar{\sigma}$	Valorile exemplificative c_r (minime)
0,90	1,350	0,45	3,32
		0,60	2,50
		0,80	1,86
		0,90	1,67
0,75	1,125	0,45	3,32
		0,60	2,50
		0,80	1,86
		0,90	1,67

— la prescrierea normată a coeficientului de siguranţă (factorului de securitate) c_r este *obligatorie* precizarea valorilor simplexului de caracterizare mecanică $\bar{\sigma}$ (tabelele 2 şi 4, respectiv figura 2); ca atare, se impune *completarea* în mod corespunzător a PT ISCIR C 4-83, sugerîndu-se următoarele trei grupe valorice $\bar{\sigma}$ (tabelele 2 şi 4) : 0,45—0,59; 0,60—0,69 şi 0,70—0,80.

Pentru perspectiva previzibilă, în tabelul 6 sînt sintetizate unele sugestii privind *actualizarea* PT ISCIR C 4-83 [6] şi C 5-84 [7], comparaţia urmînd a avea ca obiect valorile numeroase, *normate*, care se redau în tabelul 7 şi, de asemenea, abordările mai mult sau mai puţin recente din literatura de specialitate [2,8—17 etc.].

Pentru *valori impuse* c_c şi/sau c_r, din restricţiile (8) şi (9), decurg dependenţele:

$$\beta = c_c k, \quad \text{respectiv} \quad \beta = c_r k \bar{\sigma}, \qquad (16, 17)$$

a căror ilustrare grafică se exemplifică — într-o corelare evidentă — în figura 3 pentru $c_c = 1,30$ şi în figura 4 pentru $c_c = 1,50$ şi $c_r = 2,40$, valorile reţinute c_c şi c_r fiind *normate* ca atare în prezent [6, 7]. Aşadar, rezultă:

a) din graficul redat în figura 3 (pentru $c_c = 1,30$): $k = 0,75 \rightarrow \beta = 0,975 < 1,000$ — alternativă practic inacceptabilă ($\beta < 1,000$), deşi prevederea ($k = 0,75$) impusă prin PT ISCIR [7] este asigurată; $k = 0,90 \rightarrow \beta = 1,170 \rightarrow p_{h.p} = 1,170\, p_{max} \ll$

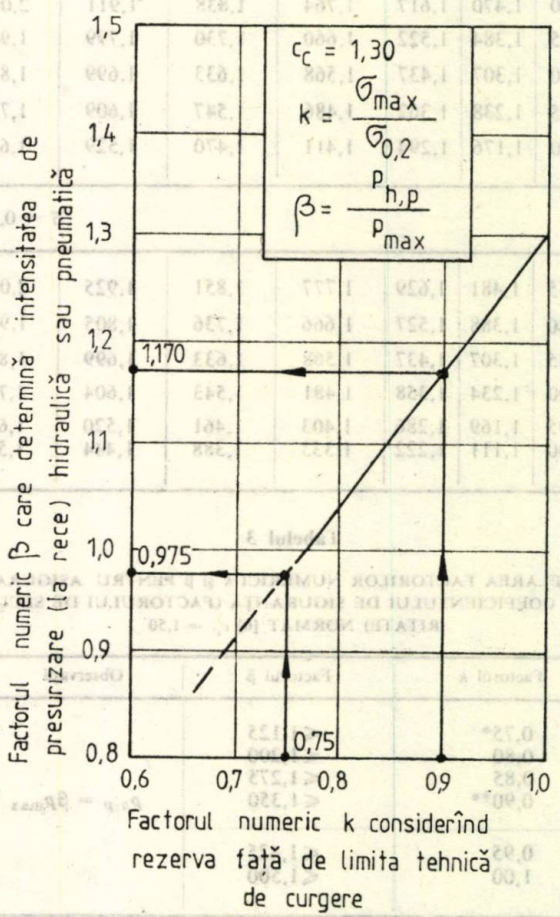


Fig. 3. Graficul dependenţei $\beta = \beta(k)$ pentru cazul particular cu $c_c = 1,30$.

Tabelul 6

SINTEZA UNOR SUGESTII PRIVIND ACTUALIZAREA PRESCRIPȚIILOR TEHNICE ISCIR C 4-83 ȘI C 5-84

Prescripțiile tehnice ISCIR				Recomandări privind actualizarea prescripțiilor tehnice ISCIR				
C 4-83		C 5-84						
c_c	c_r	c_c	c_r	k	β	$\bar{\sigma}$	c_c	c_r
				0,90	1,35	—	1,50	—
				0,75—0,80	1,125—1,200	—	1,50	—
				0,75	1,50	—	2,00	—
				0,90	1,50	—	1,67	—
				0,90	1,35	0,45	—	3,32
				0,90	1,35	0,60	—	2,50
1,5	2,4	1,3	—	0,90	1,35	0,80	—	1,86
				0,90	1,35	0,90	—	1,67
				0,75	1,125 (1,5)	0,45	—	3,32 (4,45)
				0,75	1,125 (1,5)	0,60	—	2,50 (3,64)
				0,75	1,125 (1,5)	0,80	—	1,86 (2,50)
				0,75	1,125 (1,5)	0,90	—	1,67 (2,22)

Tabelul 7

VALORILE NORMATE ALE COEFICIENȚILOR DE SIGURANȚĂ (FACTORILOR DE SECURITATE) $c_{c,r}$. TABEL COMPARATIV ȘI DE SINTEZĂ

Denumirea materialului sau a structurii, componentei, elementului etc., respectiv indicatorul de caracterizare		Coeficientul de siguranță (factorul de securitate)					
		c_c			c_r		
		valoarea	sursa	observații	valoarea	sursa	observații
1		2	3	4	5	6	7
Oțeluri	$\bar{\sigma} = 0{,}45 \ldots 0{,}55$ $\bar{\sigma} = 0{,}55 \ldots 0{,}70$ $\bar{\sigma} = 0{,}70 \ldots 0{,}90$	1,2—1,5 1,4—1,8 1,7—2,2	[4,5]	—	—		—
Oțeluri de mare rezistență		—	—	—	2,0—3,0	[4]	—
Recipiente metalice stabile sub presiune		1,50	[6]	normat	2,4	[6]	normat
Recipiente-butelii pentru gaze comprimate, lichefiate sau dizolvate sub presiune		1,30	[7]	normat	—	—	—
Structuri de tip recipient (sub presiune) sau aparat tehnologic		1,50—1,90	[2]	1	2,4—3,4	[2]	1
Rezervoare	pentru lichide volatile pentru gaze lichefiate	1,50—2,00 1,50—2,30	[2]	—	2,5—3,5 3,3—4,0	[2]	—
Conducte tehnologice sau termoenergetice		1,60—1,90	[2]	1	2,50—3,25	[2]	1
Elemente tubulare, corpuri cilindrice (mantale), alte elemente similare		1,50—2,20	[2] normat 2	3	—	—	—
Capace, funduri și alte elemente bombate asemănătoare		1,40—2,00	[2] normat 2	4	—	—	—
Toate elementele și structurile din oțeluri turnate		2,00—2,50	[2] normat 2	5	—	—	—
Șuruburi, prezoane, elemente de strîngere		2,30—2,80	[2] normat 2	5	—	—	—
Aparate tehnologice chimice și petrochimice		1,65 1,88 1,50—2,57	[2] normat 7	6	3,0 3,0—4,0 —	[2] normat 7	6
Aparate tehnologice chimice și petrochimice		1,60	[2] normat 8	—	4,0	[2] normat 8	—

Tabelul 7 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
Structuri de tip recipient (sub presiune) sau aparat tehnologic	1,60	[2] normat 9	—	2,7	[2] normat 9	—
Idem	1,50 1,60	[2] normat 10	—	2,35 2,70	[2] normat 10	—
Recipiente de presiune înaltă lucrînd la temperaturi de pînă la 300°C	2,00—4,00	[3]	11	—	—	—

1. Adoptarea valorilor c_c şi c_r se face în funcţie de categoria (I, ..., V) de importanţă şi periculozitate tehnologică, ţinîndu-se seama şi de starea constructiv-geometrică a orificiilor. 2. Corespunde metodei germane normate privind calculul rezistenţei admisibile a materialului de bază pentru solicitarea statică de întindere σ_a. 3. Prescrierea valorilor c_c se face în funcţie de tipul constructiv al sudurii, distinct pentru oţelurile cu şi pentru cele fără certificat de calitate. 4. La prescriere se au în vedere alternativele: cu presiune interioară sau exterioară, respectiv cu sau fără certificat de calitate. 5. Se disting oţelurile cu de cele fără certificat de calitate. 6. Corespund metodelor sovietice normate privind calculul mărimii σ_a *nominale*, corectabile în funcţie de clasa (I, II a) sistemelor şi de condiţiile de exploatare tehnologică. 7. Corespund metodelor sovietice de calcul normat privind mărimea σ_a. 8. Corespund metodei nord-americane de evaluare a rezistenţei admisibile σ_a de cod (ASME Code). 9. Corespund recomandării ISO privind calculul normat al mărimii σ_a. 10. Corespund unor metode englezeşti (BS şi Lloyd's Register), normate cu privire la evaluarea rezistenţelor admisibile σ_a. 11. Valorile c_c se prescriu distinct pentru corpuri forjate sau găurite, cu sau fără flanşe, ele fiind crescătoare cu temperatura peretelui metalic. *Observaţie importantă.* Cu o singură excepţie privind coeficientul de siguranţă (factorul de securitate) faţă de limita tehnică de curgere a oţelurilor, în general, valorile c_c şi c_r nu se prescriu explicit în dependenţă strictă de modul cum se corelează factorii numerici β şi k, respectiv aceştia din urmă cu simplexul de caracterizare mecanică $\bar{\sigma}$. Din păcate, excepţia respectivă este neconcludentă, deoarece *corelarea* mărimilor c_c şi $\bar{\sigma}$ nu are fundamentare ca atare (v. formulele 8 şi 9, respectiv 6 şi 7), prin urmare fiind doar *formală*.

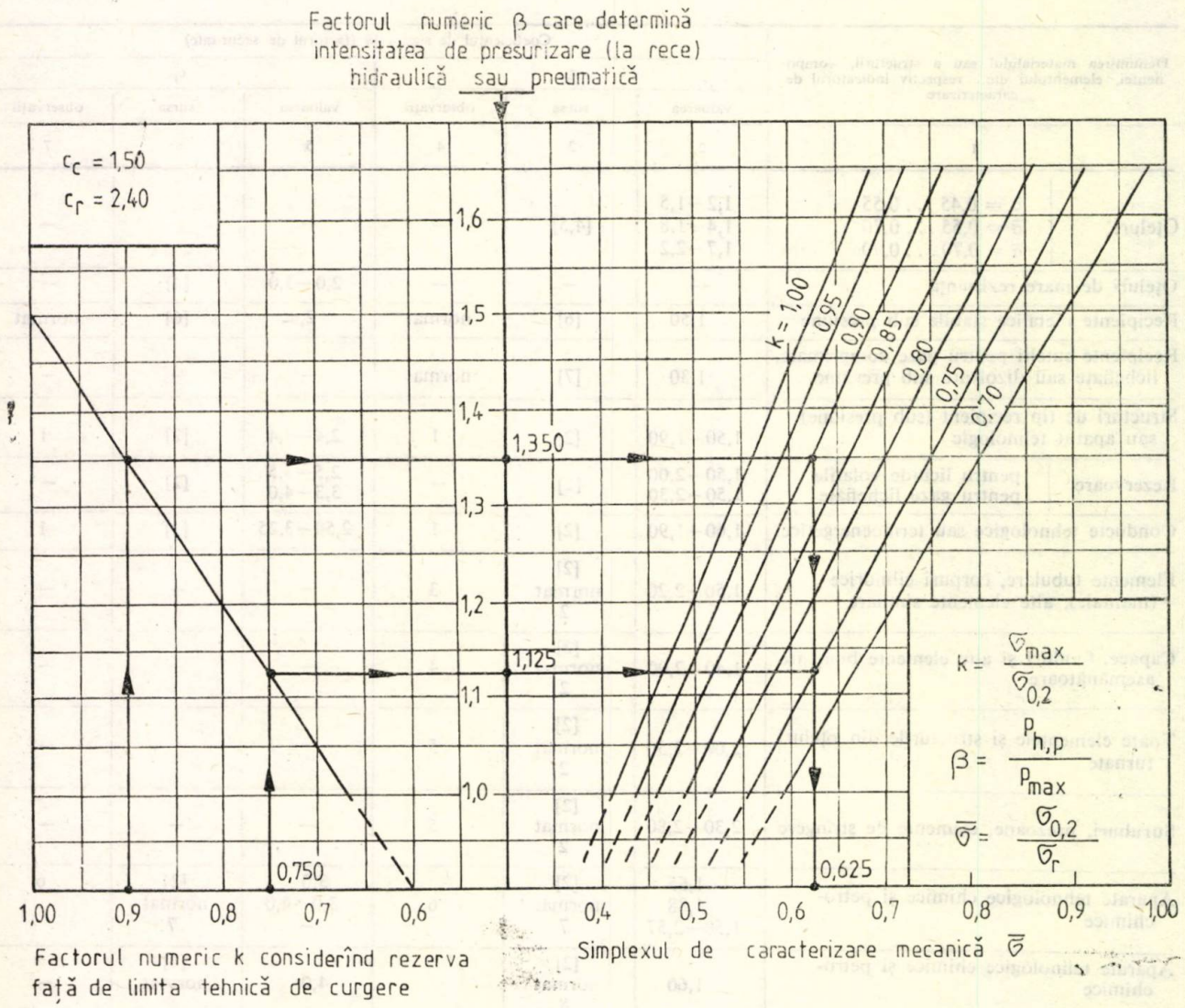


Fig. 4. Nomograma de corelare a mărimilor k, β şi $\bar{\sigma}$ pentru cazul particular cu $c_c = 1,50$ şi $c_r = 2,40$.

$\ll 1{,}500\ p_{max}$ — alternativă practic acceptabilă ($k < 1{,}00$), dar contrară prevederilor ($k = 0{,}75$; $\beta = 1{,}500$) impuse prin PT ISCIR [7];

$k = 1{,}00 \rightarrow \beta = 1{,}300 \rightarrow p_{h,p} = 1{,}300\ p_{max} \ll 1{,}500\ p_{max}$ — alternativă practic inacceptabilă, pe de o parte ($k = 1{,}00$) şi contrară prevederilor impuse prin PT ISCIR [7], pe de altă parte ($\beta < 1{,}500$);

b) din nomograma redată în figura 4 (pentru $c_c = 1{,}50$ şi $c_r = 2{,}40$) :

$$k = 0{,}75 \rightarrow \begin{cases} \beta = 1{,}125 > 1{,}100; \\ \bar{\sigma} = 0{,}625; \end{cases}$$ —alternativă practic acceptabilă ($k \ll 1{,}00$), dar contrară prevederilor ($k \leqslant 0{,}90$, $\beta_h = 1{,}250$; $\beta_p = 1{,}100$) impuse prin PT ISCIR [6] şi strict limitativă din punctul de vedere al simplexului $\bar{\sigma}$($= 0{,}625$);

$$k = 0{,}90 \rightarrow \begin{cases} \beta = 1{,}350 > 1{,}250; \\ \bar{\sigma} = 0{,}625; \end{cases}$$ — idem, de această dată fiind totuşi îndeplinită restricţia $k \leqslant 0{,}90 < 1{,}00$ impusă prin PT ISCIR [6];

$$k = 1{,}00 \rightarrow \begin{cases} \beta = 1{,}500 \gg 1{,}250; \\ \bar{\sigma} = 0{,}625; \end{cases}$$ — alternativă practic inacceptabilă, indiferent de valorile β şi $\bar{\sigma}$, deoarece $k = 1{,}00 > 0{,}90$ contravine prevederilor impuse prin PT ISCIR [6].

Prin urmare, încă o dată se impun de la sine *reconsiderarea* prescripţiilor tehnice oficiale în discuţie [6, 7] şi stabilirea *corelată* a restricţiilor valorice privind mărimile c_c, c_r, β, k şi $\bar{\sigma}$, bineînţeles, potrivit inegalităţilor (8) şi (9).

Bibliografie

1. PAVEL, A. Petrol şi Gaze, **16**, nr. 7, 1965, p. 399.
2. PAVEL, A. „Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie)." Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
3. PAVEL, A. „Materiale şi rezistenţe admisibile folosite în construcţia de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare şi petrochimică". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967.
4. BUZDUGAN, G., şi SELEŞTEANU, A. (coord.) „Manualul inginerului mecanic". 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959.
5. SERENSEN, S. V. (red.) „Spravocinik maşinostroitelia", 3, Maşghiz Moscova, 1956.
6. * * * „Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, instalarea, exploatarea, repararea şi verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune". C 4-83. Colecţia ISCIR, ediţie oficială. OID-MATMCGFF, Bucureşti, 1984, p. 72.
7. * * * „Prescripţii tehnice pentru proiectarea, execuţia, repararea, utilizarea şi verificarea recipientelor-butelii pentru gaze comprimate, lichefiate sau dizolvate sub presiune". C 5-84 (cu modificările din 1985). Colecţia ISCIR, ediţie oficială. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
8. BUZDUGAN, G. şi BLUMENFELD, M. „Calculul de rezistenţă al pieselor de maşini". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979.
9. DIETMANN, H. Konstruktion, 32, nr. 5, 1980, p. 179.
10. HÜBNER, W. F. Techn. Überwachung, nr. 10, 1972.
11. MUSCAN, A. Bul. de inform. în tehnica supravegherii inst. mec. sub presiune şi de ridicat (BIT ISCIR), 1972, nr. 8, p. 451.
12. SAVVIN, I. I. şi FEDIAKIN, A. I. Probl. procinosti, nr. 4, 1977, p. 67.
13. SKUNDRIC, L. I. Metal containments: nature of loads and behavior limits. Trans. 4-th Int. Conf. Struct. Mech. React. Technol., San Francisco (Calif., U.S.A.), 1977. *T(a)*. Amsterdam, e.a., 1977, p. 1.
14. SPÄHN, H. şi CLASS, I. Z. Werkstofftechnik, **4**, nr. 8, 1973, p. 401.
15. STAHLBERG, R. VDI-Z, **120**, nr. 21, 1978, p. 1 027.
16. ŢEITLIN, V. I. şi FEDORCENKO, D. G. Probl. procinosti, nr. 9, 1979, p. 31.
17. VOLLBRECHT, H. Chem. Z., **94**, nr. 11, 1970, p. 387.

Intrat în redacţie: 3.VII.1989

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI ZEOLIT

Brevet RO nr. 96 846

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a unui zeolit de tip Y, folosit ca suport sau catalizator, utilizînd silicat de sodiu proaspăt şi, în continuare, soluţia mumă rezultată din sinteză, pînă la utilizarea totală a SiO_2-ului în condiţii de timp de cristalizare şi temperaturi care să conducă la un zeolit de tip Y cu capacitate de adsorbţie a benzenului mai mare de 25 g la 100 g zeolit.

Procedeul, conform intenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— utilizează integral SiO_2 din materia primă prin recirculare soluţiei mumă pentru precipitarea gelului de silice;

— cristalizarea decurge la un singur nivel de temperatură, fără maturare;

— se obţine zeolit de tip Y cu caracteristici superioare, ca, de exemplu:

— cristalinitate mai mare de 95%, fără impurităţi cristaline;

— raport molar $SiO_2 °Al_2O_3 > 5$;

— capacitate de adsorbţie statică a benzenului mai mare de 25 g C_6H_6 100 g zeolit;

— masa cristalină obţinută are distribuţia granulometrică omogenă;

— zeolitul astfel obţinut are stabilitate termică deosebită, în medii alcaline.

Cerere de brevet nr.: 126 300
Data înregistrării: 30.12.86
Data publicării: 2.07.89
Int.Cl.[4]: C 01 B 33/28

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti

scurte comunicări

LEONA NISTOR, SEVER ŞERBAN, VALENTIN TEODORESCU, MIHAI VELTER-ŞTEĂNESCU, RODICA MĂNĂILĂ, VICHENTIE IOVIŢĂ

Morfologia precipitatelor de V_2O_5

Sistemul catalitic V_2O_5/TiO_2 este intens studiat în literatură ca un sistem deosebit de activ în obţinerea anhidridei ftalice din *o*-xilen. După părerea unor autori [1], activitatea catalitică este explicată printr-o morfologie specială plachetară a cristalitelor de V_2O_5, fără a presupune clar vreo interacţiune dintre acestea şi suportul de TiO_2. Activitatea este pusă în legătură cu expunerea planului cristalografic [001] (feţele întinse ale plachetei), pe care se află legăturile duble V = O, uşor de atacat în reacţie [2]. Acest mecanism se referă la catalizatori cu concentraţie mai înaltă de V_2O_5 (> 2%), unde o parte din oxid formează cristalite izolate.

1. Partea experimentală

Pulberile de V_2O_5 cristalin, utilizate la producerea catalizatorului $(V_2O_5)_x \cdot (TiO_2)_{1-x}(x = 0{,}2)$ au fost preparate prin precipitare şi calcinare la diferite temperaturi. Deoarece activitatea catalitică pare a fi legată şi de morfologia, care se doreşte plachetară, a cristalitelor de V_2O_5, s-au efectuat studii de microscopie electronică prin transmisie şi de difracţie de electroni pe arie selectată pe aceste pulberi, cu ajutorul unui microscop electronic JEM-200 CX.

În vederea efectuării acestor studii pulberile oxidice, în prealabil mojarate, au fost înglobate într-o soluţie de colodiu 2% în acetat de amil şi întinse pe o lamelă de sticlă sub forma unui strat foarte subţire. După uscare, acest strat este desprins de pe sticlă în apă caldă (40—50°C) şi cules pe grilele microscopului electronic. În final se depune în vid un strat amorf de carbon pentru a se asigura conductibilitatea electronică şi rezistenţa mecanică a probei.

2. Rezultate şi concluzii

Studiile de microscopie electronică prin transmisie au arătat că dacă temperatura de calcinare depăşeşte temperatura de topire a V_2O_5 (700°C), particulele de V_2O_5 prezintă morfologia plachetară adică plachete subţiri dreptunghiulare, cu planul cristalografic [001] cuprins în faţa extinsă, deci conform unei creşteri cristaline în habitusul natural (fig. 1). La temperaturi de calcinare mai mici (600°C), pe lîngă plachete de V_2O_5 se obţin şi particule mai groase, care nu mai păstrează aspectul plachetar şi devin prismatice (fig. 2).

Detalii morfologice se pot obţine pe imagini luate la măriri mai mari (fig. 3—5).

Dr. fiz. LEONA NISTOR, dr. fiz. VALENTIN TEODORESCU, dr. fiz. MIHAI VELTER-ŞTEFĂNESCU şi dr. fiz. RODICA MĂNĂILĂ, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor — Bucureşti.
Ing. SEVER ŞERBAN, Institutul Central de Chimie — Bucureşti.
Ing. VICHENTIE N. IOVIŢĂ, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării — Ploieşti.

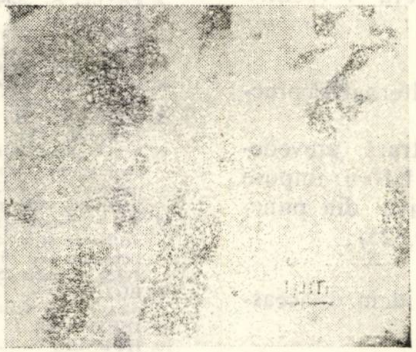


Fig. 1. Aspectul morfologic plachetar al particulelor de V_2O_5. Mărire × 10 000.

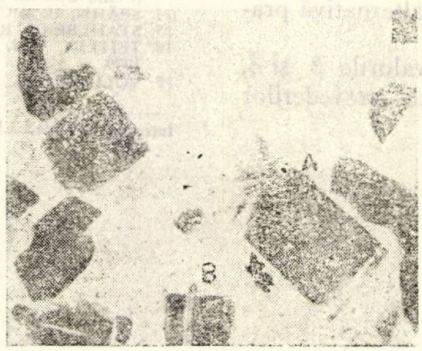


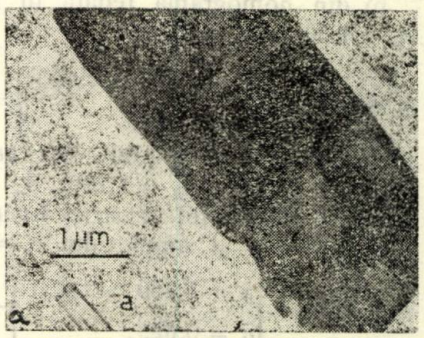
Fig. 2. Pulbere de V_2O_5 avînd cristalite plachetare (*A*, *B*) subţiri şi cristalite prismatice (*c*) groase. Mărire × 10 000.

Măsurînd aria suprafeţelor de tip [001] ale cristalitelor plachetare de V_2O_5 pe o serie de fotografii obţinute pe aceeaşi probă, la aceeaşi mărire, se poate obţine distribuţia statistică a particulelor de V_2O_5 în funcţie de diferitele clase de valori ale suprafeţei de tip [001] (fig. 6). S-a reprezentat grafic în figură şi procentul din suprafaţa totală a cristalitelor măsurate, ocupat de particulele din diferitele clase de valori ale suprafeţei de tip [001].

Estimarea valorilor relative ale suprafeţei specifice de tip [001] a probelor de V_2O_5 este dificilă, datorită imposibilităţii de a determina grosimea acestor cristalite la un număr suficient de mare. Într-un calcul aproximativ, considerînd cristalitele de V_2O_5 asemenea, se poate estima o mărime de tipul S/V, proporţională cu suprafaţa specifică, sub forma:

$$S/V = (\Sigma n_i S_i)/(\Sigma n_i S_i^{3/2}),$$

unde n_i reprezintă numărul de particule corespunzător unei clase de valori ale suprafeţei [001] S_i, iar $\Sigma n_i = N_{total}$ reprezintă numărul total de particule considerat şi $\Sigma n_i S_i = S_{total}$ reprezintă suprafaţa totală.



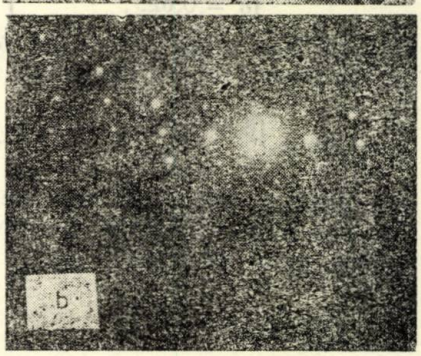


Fig. 3. (*a*) Aspect morfologic caracteristic al unui cristalit de V_2O_5 plachetar. Mărire × 15 000 (*b*). Difracţia de electroni pe arie selectată corespunzătoare, care pune în evidenţă orientarea de tip [001] a cristalitului respectiv.

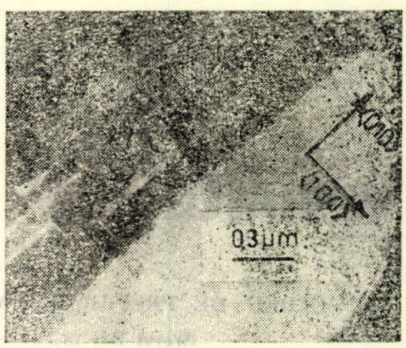


Fig. 4. Imagine de microscopie electronică prin transmisie care prezintă modul de împachetare a cristalitelor aciculare de V_2O_5 pentru obţinerea unei plachete mai mari. Mărire × 30 000. Acest aspect morfologic apare numai la unele probe.

Datele statistice obţinute pe diferite probe studiate de autori sînt date în tabelul 1.

Deoarece probele 1—3 au fost calcinate la 600°C, iar probele 4—7, la 700°C, din datele prezentate în tabelul 1 rezultă că, în medie, o dată cu creşterea temperaturii de calcinare creşte şi suprafaţa specifică a cristalitelor de V_2O_5 care prezintă o plachetaritate pronunţată după planul de tip [001].

Tabelul 1

NUMĂRUL TOTAL DE PARTICULE CONSIDERAT, SUPRAFAŢA TOTALĂ, SUPRAFAŢA MEDIE $\bar{S}$ ŞI CEA SPECIFICĂ S/V LA CRISTALITELE DE V_2O_5

Nr. probei	$N_{total} = \sum n_i$	$S_{total} = \sum n_i S_i$	$S = S/X$, μm^2	S/V	Observaţii
1	197	280	1,42	0,0315	13,2% particule groase
2	132	246	1,86	0,0322	24% particule groase
3	164	273	1,66	0,0341	15,8% particule groase
4	361	142	0,39	0,0489	multe particule mici
5	92	113	1,23	0,0316	
6	124	193	1,55	0,0406	
7	155	274	1,77	0,0387	

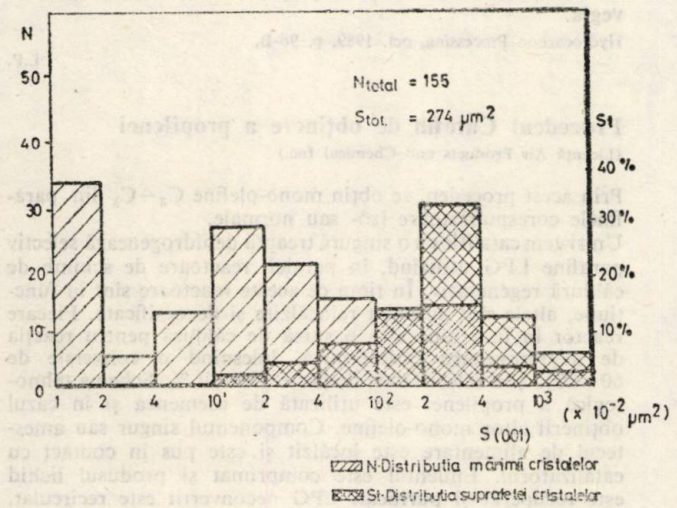


Fig. 6. Distribuţia statistică a particulelor de V_2O_5 în funcţie de diferitele clase de valori ale ariei de tip [001] măsurate pe imaginile de microscopie electronică.

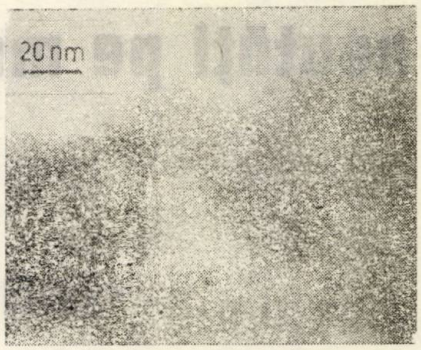


Fig. 5. Imagine de înaltă rezoluţie pe o plachetă de oxid de vanadiu din catalizatorul V_2O_5/TiO_2. Distanţele dintre planele cristaline măsurate, de 10,3 Å, indică prezenţa unei forme puţin reduse, probabil V_4O_9. Mărire $\times 500\,000$.

De asemenea şi studiile de morfologie obţinute pe imagini de microscopie electronică prin transmisie pledează pentru o temperatură de calcinare mai înaltă, în urma căreia cristalitele de V_2O_5 au grosimi mai mici şi, în consecinţă, caracterul plachetar este mai pronunţat, în dauna particulelor prismatice groase.

BIBLIOGRAFIE

1. BIELANSKI, V., React. Kin. Cat. Lett., **6**, 1977, p. 83.
2. INOMATA, M., MORI, K., MIYAMOTO, A., UI, T. şi MURAKAMI, Y., J. Phys. Chem., **87**, 1983, p. 754.

Intrat în redacţie: 8.VI.1989

recenzii

VELEA, I. şi IVĂNUŞ, G. — **Monomeri de sinteză**, vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1990, pag. 400

Cel de al doilea volum al lucrării ne oferă în cinci capitole descrierea celor mai importanţi monomeri utilizaţi pentru obţinerea unor polimeri şi răşini.

În primul capitol se descriu monomerii epoxizi, ca: eten-oxidul, propen-oxidul şi epiclorhidrina. În cel de al doilea capitol sînt prezentaţi compuşii hidroxilici, cum sînt: etilenlicolul, propenglicolul, trimetilenglicolul, trimetilenpropanul, neopentilglicolul, glicerina, 1,3-butandiolul, 1,4-butandiolul, 1,6-hexandiolul, 2,6-xilenolul, pentaeritrita, fenolul şi bisfenolul. Cel de al treilea capitol abordează monomerii acizi şi anhidride ca: anhidrida maleică, anhidrida ftalică, dianhidrida piromelitică, acidul tereftalic şi dimetiltereftalatul, acidul izoftalic, acidul adipic, caprolactama, amino-acizi şi izocianaţi. Capitolul al patrulea — compuşii carbonilici — se ocupă numai de un singur monomer — formaldehida. În ultimul capitol, al cincilea, sînt nominalizaţi compuşii heterociclici ca furfurolul, alcoolul furfurilic, melamina, vinilpiridina, N-vinil-pirolidona şi N-vinil-carbazolul.

La fiecare compus se prezintă posibilităţile de obţinere şi tehnologiile aplicate în practica industrială, exemplificate prin numeroase scheme şi tabele. La sfîrşitul fiecărui capitol se redă bibliografia, care a stat la baza elaborării acestuia.

Lucrarea se adresează specialiştilor care lucrează în domeniul petrochimiei (sinteze de monomeri şi polimeri), lacuri şi vopsele, dar este utilă şi specialiştilor din domeniul chimiei organice, cît şi cadrelor didactice, inclusiv studenţilor de la facultăţile de profil.

C. — A. COCIAŞU

noutăţi pe meridiane

· conjunctură economică

Schimbările structurale în industria de ţiţei din Europa de vest

În ultimii 15 ani, în Europa de vest au avut loc schimbări substanţiale în sectorul ţiţeiului printre care: micşorarea cererii şi a importului şi creşterea producţiei de ţiţei.
Reducerea cererii între 1973 şi 1987, în Europa de vest, a fost de aproximativ 18%, în timp ce în S.U.A. a fost de numai 5,5%. Din 1979, această micşorare a cererii a dus la o utilizare incompletă a capacităţilor de rafinare şi a instalaţiilor de distribuire.
Datorită acestei situaţii, capacitatea totală s-a redus cu aproximativ 30% între 1979 şi 1988. În grupul ţărilor care cuprind: R. F. Germania, Franţa, Italia, Marea Britanie şi Belgia-Luxemburg, reducerea a fost de 38%. În Europa de vest a existat, în perioada menţionată, un surplus substanţial de capacitate de distilare datorită creşterii importului de produse petroliere. În tabelul 1 se prezintă schimbările în aprovizionarea cu ţiţei şi în utilizarea capacităţilor de rafinare, comparativ, în Europa de vest şi Statele Unite.

Tabelul 1

(mil. barile/zi)

	1973	1979	1987
Europa de vest			
Producţia internă	0,4	2,3	4,2
Importul de ţiţei	14,7	12,3	6,9
Total	15,1	14,6	11,1
Consumul	14,9	14,7	12,3
Importul de produse	0,3	0,7	1,3
Producţia rafinăriilor	14,9	13,7	9,8
Capacitatea rafinăriilor	17,6	20,2	14,2
Gradul de utilizare a capacităţii	85%	68%	69%
Statele Unite			
Producţia internă	10,1	10,1	9,9
Importul de ţiţei	6,0	7,9	5,5
Total	16,1	18,0	15,4
Consumul	16,9	17,9	16,0
Importul de produse	2,7	1,7	1,0
Producţia rafinăriilor	12,6	14,5	12,9
Capacitatea rafinăriilor	14,0	17,6	15,6
Gradul de utilizare a capacităţii	90%	82%	83%

Staţiile „service" din Europa de vest au scăzut de asemenea simţitor. În R. F. Germania, de exemplu, numărul staţiilor a scăzut de la aproximativ 50 000 în 1973, la aproximativ 12 000 în 1988. În Franţa, numărul a scăzut, de la aproximativ 50 000, la 30 000, în aceeaşi perioadă. Această tendinţă s-a datorat poziţiei companiilor de a micşora activităţile prin: scoaterea din funcţiune a unităţilor de distilare, a rafinăriilor şi staţiilor „service" şi prin vînzarea nu numai a instalaţiilor industriale şi comerciale, ci şi, în unele cazuri, a întregii lor activităţi. Contrar, producţia de ţiţei a crescut considerabil. Considerată neglijabilă în 1973, în prezent aprovizionează un sfert din cererea totală a Europei de vest. Este localizată, în principal, în Marea Britanie şi Norvegia.

Hydrocarbon Processing, oct. 1989, p. 96-B.

L.P.

Procedeul Catofin de obţinere a propilenei

(Licenţă Air Products and Chemical Inc.)

Prin acest procedeu, se obţin mono-olefine C_3-C_5 din parafinele corespunzătoare izo- sau normale.
Un sistem catalitic cu o singură treaptă dehidrogenează selectiv parafine LPG utilizînd, în paralel, reactoare de schimb de căldură regenerativ. În timp ce aceste reactoare sînt în funcţiune, altele sînt automat reîncălzite şi decocsificate. Fiecare reactor în funcţiune este o sursă de căldură pentru reacţia de dehidrogenare endotermică, înlesnind o conversie de 60–70% şi o selectivitate de peste 95 moli %. Schema tehnologică a propilenei este utilizată de asemenea şi în cazul obţinerii altor mono-olefine. Componentul singur sau amestecul de alimentare este încălzit şi este pus în contact cu catalizatorul. Efluentul este comprimat şi produsul lichid este recuperat şi purificat. LPG neconvertit este recirculat. Instalaţia este controlată în totalitate printr-un regulator de cicluri. Căldura necesară pentru reacţia endotermică din timpul perioadei de funcţionare este acumulată în timpul regenerării catalizatorului. Condiţiile de reacţie sînt între următoarele limite: temperatură 1 000–1 250°F, presiune 5–20 in.HG absolut. Cînd se produce propilenă sau butilene, randamentele de olefine din parafine sînt de 80–90% în greutate.
Pentru calculele economice, s-a luat ca bază o instalaţie cu o capacitate de 250 000 t/an propilenă fiind exclusă purificarea produsului.
Investiţiile pentru instalaţia de propilenă sînt de 200 $/t pe an, iar pentru instalaţia de izobutilenă, de 161 $/t.
Consumurile specifice per 1 libră produs sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

	U/M	Propilenă	Izobutilenă
Materii de alimentare	lb	1,20	1,13
H_2, produs secundar	MMscfd	10,3	8,1
Utilităţi tipice necesare/h:			
Energie electrică	kWh	6 260	2 350
Abur	lb		9 000
(creditat)		(72 700)	(69 800)
Combustibil	10^6 Btu	138	173
Apă de răcire (20°F)	10^5 gal	1,05	0,9
Apă pentru alimentarea cazanului	10^3 gal.	16	12
Catalizator şi chimicale	$/t produs	5	3
Întreţinere pe an	% din inv.	3	3

1 libră = 0,453 kg

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 111.

L.P.

Perspectivele pieţei metanolului pe plan mondial

Perioada 1988–1989 a fost dinamică atît pentru furnizori, cît şi pentru consumatori. Condiţiile pieţei au trecut, de la o poziţie de aprovizionare restrînsă şi preţuri mari, la supraaprovizionare şi o scădere bruscă a preţurilor.

Consumul de metanol a crescut cu 4% pe an în perioada 1986–1990 datorită cererii pentru MTBE în benzină, pentru formaldehidă şi pentru metilmetacrilatul utilizat la fabricarea materialelor plastice şi în industria de prelucrare a lemnului. Această creştere va fi intensificată odată cu mărirea cererii de metanol în combustibili în diverse zone pe plan mondial în anii '90.

MTBE, în viitorul apropiat va înregistra pe plan mondial creşterea cea mai puternică printre produsele finale ale metanolului, însă formaldehida şi derivaţii acesteia vor continua să consume cea mai mare cantitate de metanol pînă în 1995, după care urmează segmentul „alte produse" (solvenţi, utilizări minore), MTBE, acid acetic, combustibili, clormetani, metilamine, metilmetacrilat şi dimetiltereftalat.

Producţia mondială de formaldehidă a fost în 1988 de 15 723 mii t (37% produs) şi se prevede să ajungă la 19 286 mii tone pînă în 1995, ritmul mediu anual de creştere fiind de 3%. În perioada 1986–1988, creşterea a fost în medie de 6,6% pe an. Ritmul înalt de creştere din perioada anterioară, 1986–1988, şi ritmul lent prevăzut pînă în 1995, duc la un ritm mediu de 3,8% în perioada 1986–1995. MTBE este produs în 25 ţări (33 pînă în 1995). Producţia mondială în 1988 a fost de 5160 mii t, cu peste 500 mii t comercializate pe bază internaţională. Capacitatea de producţie şi producţia de MTBE pe plan mondial se prevede să se dezvolte în medie cu aproximativ 15,7% pe an, în perioada 1986–1995. Capacitatea de producţie a instalaţiilor de MTBE va creşte cu 8 288 mii tone, de la 7 853 mii tone în 1989, la 16 141 mii tone în anul 2000.

Producţia de acid acetic pe plan mondial, care a crescut cu un ritm de 6,4% în perioada 1986–1988, se apreciază să înregistreze un ritm de creştere de 2,8% în perioada 1988–1995. Creşterea medie în perioada 1986–1995 este estimată la 3,6% pe an. Cererea de metanol pentru acid acetic se apreciază că va creşte, de la 1 133 mii tone în 1988, la 1 485 mii tone în 1995 şi 1 581 mii tone pînă în anul 2000. Creşterea medie, în perioada 1986–2000, va fi de 5,2% pe an.

Hydrocarbon Processing, oct. 1989, p. 25.

L.P.

Perspectivele benzenului pe plan mondial

În urma creşterii medii a consumului de benzen pe plan mondial, în ultimii cinci ani, de circa 7% pe an (cu o creştere de 7,4% în 1988 ajungînd la 21,7 mil. t), creşterea, în perioada următoare de cinci ani, 1988–1993, se va reduce şi va fi de circa 4,5%. Cererea totală de benzen va ajunge, astfel, la 27 mil. t. În timpul perioadei 1988–1993, anul 1989 s-a apreciat să înregistreze creşterea cea mai mică, de 1,9%, în timp ce 1991 se prevede să fie anul de vîrf, creşterea prevăzută fiind de 6,7% faţă de anul anterior.

În timp ce creşterea cererii pentru etilbenzen/stiren va fi în medie de 5,3% iar pentru cumen/fenol de 4,3%, creşterea cererii de anilină va fi cea mai puternică, de 6,7%. Cererea de ciclohexan este prevăzută să crească cu 2,5% şi toate celelalte, cu 2,9%. Gradul de utilizare a instalaţiilor de produse derivate a fost foarte înalt, de 88% în 1988, însă pînă în 1992 se prevede ca acesta să scadă la 82%, menţinînd preţurile acestor produse sub presiunea costurilor materiilor prime. Pentru a ţine pasul cu cererea, ritmul de funcţionare a instalaţiilor de benzen va creşte la 85% din capacitatea nominală pînă în 1992, în comparaţie cu 78% în 1988. Cea mai mare creştere a consumului se va înregistra în Orientul Îndepărtat, în medie de 8,6% pe an. Creşterea consumului în Statele Unite se prevede să fie în medie de 4% în Europa de vest, de 2,9%, în Europa răsăriteană, de 2% şi în restul lumii, de 5,9%.

Cererea în S.U.A. pentru toţi derivaţii benzenului va creşte în medie cu 4%, în special pentru etilbenzen şi stiren, în timp ce gradul de funcţionare al instalaţiilor de benzen va creşte. Creşterea medie a cererii de derivaţi ai benzenului va fi de 2,9% pe an în timp ce cererea numai de etilbenzen şi stiren va creşte cu 3,8% pe an. Pentru a corespunde cererii, ritmul mediu de funcţionare al tuturor surselor de materii prime va fi în S.U.A. de ~88%.

În timp ce consumul total în celelalte zone ale lumii este de aproximativ 23% din cererea totală pe plan mondial, producţia reprezintă ~26%.

În perioada menţionată, multe ţări vor rămîne exportatoare, exportul prevăzîndu-se să totalizeze 500 mii t în 1992, cea mai mare parte fiind cerută de Europa de vest, care va continua să rămînă zona cu importul cel mai mare. Statele Unite vor trece de la un importator net pînă la sfîrşitul anului 1989, la un exportator net începînd cu 1990. Orientul Îndepărtat va trece, de la un importator minor în 1988, la un importator semnificativ din 1990, cînd vor fi necesare circa 200 mii t, crescînd în fiecare an în perioada prognozată.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 25.

L.P.

Disponibilul şi cererea de îngrăşăminte chimice pe plan mondial

Producţia de cereale în ţările capitaliste se prevede să crească cu 0,9% pe an pînă în anul 2000. O parte din această creştere se va datora unei extinderi prevăzute a exportului de cereale în unele zone ale lumii. În acelaşi timp, stocurile de cereale vor scădea la un nivel normal, ritmul de creştere prevăzîndu-se să fie aproximativ la jumătate faţă de anii recenţi. Cererea de cereale în ţările dezvoltate se prevede să crească cu un ritm de ~3% pe an pînă în anul 2000, care este puţin mai mic decît cel din anii recenţi. Factorii cu contribuţia cea mai mare sînt: micşorarea ritmului de creştere al populaţiei şi nivelul deja crescut al consumului atins în unele ţări. Există încă multe ţări în curs de dezvoltare cu un nivel scăzut al consumului de alimente. Un factor care favorizează producţia agricolă şi, prin urmare, consumul de îngrăşăminte este creşterea venitului pe cap de locuitor în ţările în curs de dezvoltare.

Schimbările în structura cererii şi producţiei de alimente sînt reflectate în distribuţia globală a consumului de îngrăşăminte. În 1970/71 ţările dezvoltate reprezentau 55% din consumul total de îngrăşăminte; în prezent, participarea acestora este de 33%. Participarea ţărilor cu economie planificată a crescut, de la 33%, la 43% şi cea a ţărilor în curs de dezvoltare, de la 12%, la 24%.

În ceea ce priveşte îngrăşămintele cu azot, pe plan mondial se va trece, de la un surplus de amoniac de 2,2 mil. t N, la aproape zero în 1993. Deficitul de ~2 mil. t N din ţările dezvoltate, va rămîne neschimbat. În ţările în curs de dezvoltare, o creştere semnificativă a deficitului, în ţările Asiei, este numai parţial compensată de surplusul important din Orientul Îndepărtat.

În ceea ce priveşte balanţa cerere/ofertă, în industria îngrăşămintelor cu fosfor se prevede o trecere, de la un surplus de 2,15 mil. t P_2O_5 în 1989, la 1 mil. t în 1993. Surplusul în ţările dezvoltate va fi uşor redus datorită închiderii unor instalaţii în Europa de vest. Deficitul în ţările în curs de dezvoltare se va mări. Deşi producţia în Africa de Nord se prevede să crească, deficitul în ţările Americii Latine, în Orientul Îndepărtat şi Asia se va mări.

O creştere a deficitului se prevede şi în ţările cu economie planificată, mai ales în China. Un surplus de 1 mil. t P_2O_5 reprezintă puţin peste 3% din posibilităţile de aprovizionare în 1993. În ceea ce priveşte disponibilitatea, vor fi puse în funcţiune, în curînd, noi instalaţii în Irak şi Iordania.

Surplusul de săruri de potasiu pe plan mondial va scade, de la 2,4 mil. t, la 1,3 mil. t K_2O între 1989 şi 1993, datorită, în special, deficitului din ţările în curs de dezvoltare şi din China.

Tabelul 1 prezintă dezvoltarea comerţului internaţional de îngrăşăminte şi de materii prime pentru acestea pe o perioadă de 15 ani.

Tabelul 1

(mil. t)

Produsul		1973/74	1987/88
Îngrășăminte cu azot	N	8,0	18,5
Îngrășăminte cu fosfor	P_2O_5	4,1	10,0
Amoniac	N	2,4	9,1
Roci fosfatice	material	49,0	46,4
Acid fosforic	P_2O_5	0,5	3,9
Săruri de potasiu	K_2O	12,1	19,0

Există ample rezerve de săruri de potasiu, roci fosfatice și gaze naturale. Sulful este oarecum mai problematic, însă o criză de sulf pare improbabilă. Dacă costurile realizării produsului vor fi rentabile, capitalul pentru investiții în noi capacități va fi cu ușurință disponibil.

Farm Chemicals International, nov. 1989, p. 68.

L.P.

Creșterea cererii de butadienă pe plan mondial

Cererea de butadienă rafinată va crește pe plan mondial, în medie cu 2,5% pe an și va ajunge la 6,9 mil. t în 1993. Cererea pentru butadienă va fi influențată de mărirea producției de rășini ABS, cu o medie anuală de 7,6% în perioada 1988–1993.

Comerțul exterior cu butadienă rafinată pe plan mondial se prevede să scadă de la 920 000 t în 1988, la 770 000 t în 1993.

Hydrocarbon Processing, 68, nr. 11, 1989, p. 23.

L.P.

Perspectivele ureei și azotatului de amoniu pe plan mondial

Ureea

Capacitățile instalațiilor de uree pe plan mondial vor înregistra un ritm de creștere de 15,7 mil. t/an pentru a ajunge la 59 mil. t/an N pînă în anul 1994/95. Această dezvoltare se va datora, în mare măsură, cererii din țările Asiei.

Extinderea capacităților se datorește, parțial, creșterii prețului ureei. Astfel, în țările Europei răsăritene, prețul a crescut de la nivelul scăzut de 65 $/t f.o.b., în vrac, la mijlocul anului 1986, la 124 $/t (pe aceeași bază) în 1987 și a ajuns la 130 $/t în primăvara anului 1989. Similar, prețul în Orientul Mijlociu a crescut de la 60 $/t f.o.b. în 1986, la 135 $/t în martie 1989. Înviorarea prețurilor are un efect direct asupra investițiilor în noi capacități în acele regiuni care sînt în primul rînd exportatoare. Una din aceste regiuni este Orientul Mijlociu unde sînt prevăzute extinderi importante ale capacităților de uree. Între 1988/1989 și 1994/1995, capacitatea instalațiilor de uree se prevede să crească cu peste 2 mil. t N pentru a ajunge la 5,6 mil. t N, mai mult decît dublu față de capacitatea actuală în această zonă. Arabia Saudită va înregistra creșterea cea mai mare, de 1 mil. t N pînă în 1994/1995, dacă toate proiectele planificate vor intra în funcțiune. În prezent sînt planificate trei proiecte la Al Jubail: o instalație de 230 000 t/an N, în construcție, care este prevăzută să intre în funcțiune în 1990/91; o instalație de 455 000 t/an N planificată să intre în funcțiune în 1992/93; o instalație de 230 000 t/an N, de asemenea va intra în funcțiune în 1992/93. În Iraq se prevede o extindere a capacității prin construirea a patru instalații. Instalația de la Baiji este deja în construcție și va intra în funcțiune în 1992–93 cu o capacitate de 266 000 t/an N. O altă instalație cu o capacitate asemănătoare este planificată la Al-Qaim și va intra în funcțiune în 1993/94. În plus, este în studiu un contract pentru alte două instalații la Basra, fiecare cu o capacitate de 266 000 t/an N. Dacă toate proiectele, în prezent planificate, vor fi realizate, capacitatea va crește la peste 2 mil. t/an N pînă în 1994–1995.

În Asia de sud-est sînt regiuni în care se prevede creșterea consumului și extinderea capacităților. Astfel, capacitatea totală a acestei zone se prevede să se extindă cu 5,6 mil. t/an N, respectiv, 46% în perioada menționată, reprezentînd cea mai mare creștere din Asia, cu India și Indonezia ca țări principale. India își va mări capacitatea cu 3 mil. t/an N pînă în 1994/95. Principalele proiecte în țară sînt trei mari complexe de-alungul conductei de gaze naturale HBJ care vor fi construite la Shahjahanpur, Babrala și Kota care vor contribui la menținerea unei producții mai mari cu 20% decît cererea internă, rămînînd o parte pentru export ce va constitui un stimulent pentru investiții adiționale. De asemenea, trei proiecte de instalații de uree sînt în construcție, în stadiu avansat, fiecare cu o capacitate de 262 000 t/an N. Acestea sînt: instalația Pusri 1 B la Palembang care va intra în funcțiune în 1993–1994, instalația Petrokimia Gresik la East Java, care va intra în funcțiune în 1993 și a doua instalație pentru Kujang la Cikampek, care va intra în funcțiune tot în 1993/94. Extinderile capacităților în instalațiile existente vor adăuga alte 450 000 t/an N la capacitatea totală de uree din India pînă la mijlocul anilor '90.

Indonezia prevede de asemenea o extindere puternică a capacităților de uree înainte de 1994–95, datorită gazelor naturale din abundență și relativ ieftine. Exportul va fi extins în următorii cinci ani și această tendință va continua.

Tabelul 1

ȚĂRILE CU EXTINDEREA CEA MAI MARE PE PLAN MONDIAL A CAPACITĂȚILOR DE UREE (mii t N)

Țara	1984/85	1989/90	1994/95
Arabia Saudită	397	558	1 358
Iraq	—	706	1 282
Indonezia	1 727	2 292	3 141
India	4 435	6 524	9 583
China	4 790	5 967	8 489

Pe plan mondial, capacitatea de producție a instalațiilor de uree se prevede să crească, de la 44 041 mii t N în 1989–1990, la 59 770 mii t N în 1994–1995.

Tabelul 2

EVOLUȚIA ȘI PERSPECTIVELE CAPACITĂȚILOR DE PRODUCȚIE A INSTALAȚIILOR DE UREE PE PLAN MONDIAL (mii t N)

Regiunea	1984/85	1988/89	1993/94
Europa de vest	3 830	3 374	3 986
Europa răsăriteană	8 730	10 347	11 916
Africa	1 084	1 160	1 499
America de Nord	4 615	4 519	5 387
America Centrală	1 076	1 026	1 481
America de Sud	1 163	1 200	1 896
Orientul Mijlociu	1 539	2 949	5 658
Asia de sud și de est	9 170	12 378	17 935
Asia – țări cu economie planificată	5 709	6 886	9 647
Oceania	179	202	574
Mondial	37 095	44 041	59 770

Azotatul de amoniu

În următorii cinci ani, pe plan mondial se prevede, în general, o extindere modestă a capacităților pentru alte îngrășăminte cu azot în afara ureei. Capacitatea azotatului de amoniu

se prevede să crească numai cu 2,3 mil. t N între 1989–1990 şi 1994–1995, reprezentînd o creştere de 9%. Acest ritm de creştere scăzut se datoreşte utilizării acestui îngrăşămînt principal, în regiuni unde consumul de îngrăşăminte în viitorul apropiat se prevede să stagneze sau să înregistreze o creştere mică şi anume, în Europa de vest şi America de Nord. În Europa de vest, capacitatea se prevede să crească numai cu 477 000 t/an N ajungînd la peste 4 mil. t/an N în 1994–1995 şi capacitatea de CAN va înregistra o creştere chiar mai mică, de 397 000 t/an N, pentru a ajunge la 3,4 mil. t/an N în 1994–1995.

Regiunea cu cea mai mare capacitate a instalaţiilor de azotat de amoniu, ţările est-europene, se prevede să înregistreze tot o creştere modestă, de numai 540 000 t/an N, ajungînd la 8,7 mil. t/an N. Capacitatea, în a treia regiune mare producătoare de azotat de amoniu, America de Nord, se prevede să stagneze la 3,6 mil. t/an N. Spre deosebire de uree, care a cîştigat teren, în special în ţările Asiei, azotatul de amoniu este improbabil să devină un îngrăşămînt solicitat din cauza costului său relativ mare pe tona de azot şi datorită faptului că este mai dificil de manipulat şi depozitat. Predominanţa ureei ca îngrăşămînt simplu cu azot se prevede să continue.

Nitrogen, nr. 181, sep.–oct. 1989, p. 16.

L.P.

Perspectivele etilenei şi propilenei pe plan mondial

În Statele Unite, producătorii de olefine au un surplus de capacitate de etilenă şi propilenă şi exportă ~7% din producţia de etilenă şi 21% din cea de propilenă ca derivaţi. Cu toate acestea, producătorii din S.U.A. intenţionează să adauge noi capacităţi care vor mări capacitatea de etilenă cu peste 5 mil. t pînă în 1992 (o creştere de 30% a capacităţii existente) iar capacitatea de propilenă cu 3,4 mil. t pînă în 1992 (o creştere de 34% a capacităţii existente). În Europa de vest, exportul de derivaţi ai etilenei reprezintă numai 2% din producţia de etilenă, iar exportul de derivaţi ai propilenei reprezintă numai 3% din producţia de monomer. Totuşi, producătorii de olefine din Europa de vest îşi vor dubla capacitatea datorită ritmului de creştere al cererii prevăzut pentru aceste olefine în următorii cinci ani. Pînă în 1992, capacitatea de etilenă din Europa de vest va creşte cu 3,6 mil. t pe an, iar cea de propilenă, cu 2,7 mil. t pe an. În plus, nouă producători au în proiect noi instalaţii după 1992.

În Japonia, comerţul exterior cu derivaţi olefinici este nesemnificativ, totuşi, producătorii de etilenă vor consuma 1,7 mil. t/an din capacitatea instalaţiilor intrate în funcţiune în 1992. Şase producători intenţionează să adauge noi instalaţii de etilenă la scară mondială, care vor intra în funcţiune pînă în anul 2000.

În celelalte ţări din lume, capacitatea instalaţiilor de etilenă va creşte cu peste 5 mil. t/an din 1987 pînă în 1992 şi cu 8 mil. t/an din 1992 pînă în 1997. În 1990, capacitatea de producţie a instalaţiilor de etilenă din aceste ţări va depăşi cererea internă a acestor ţări. Tot astfel, capacitatea instalaţiilor de propilenă va începe să depăşească cererea, în jurul anului 1992.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 27.

L.P

• tehnico-ştiinţifice

Îndepărtarea oxizilor de carbon din gazul de sinteză din instalaţia de amoniac. II

Metanul (~1%) nu are efect negativ în bucla de sinteză, în afară de faptul că contribuie la efectul diluant al argonului (~0,3%) introdus cu aerul de proces, dar, întrucît gazele nereacţionate sînt recirculate, este necesar să se retragă un flux de gaz de purjare pentru a împiedica creşterea concentraţiei lui. Cu cît este mai mare proporţia de metan din gazul de alimentare, cu atît este mai mare proporţia de gaz de purjare care trebuie retrasă pentru compensare. De aceea, a existat preocuparea de a maximiza atît conversia CO, cît şi eficienţa sistemului de îndepărtare a CO_2. S-a constatat că nici conversia la temperatură scăzută, nici metanarea, nu sînt adecvate pentru a fi utilizate în instalaţii de amoniac pe bază de gazeificare, pentru că în ambele procese, catalizatorii (şi în special catalizatorul de conversie la temperatură scăzută) sînt foarte sensibili la otrăvirea cu sulf. Într-o instalaţie de reformare, materia primă este desulfurizată cu multă atenţie (pînă la circa 0,02 p.p.m.), dar într-o instalaţie de gazeificare nu există practic mijloace de a îndepărta sulful din materia primă înainte de a fi gazeificată, astfel încît sulful apare în gazul de sinteză brut ca hidrogen sulfurat, care poate reprezenta circa 1–3% din amestecul de gaz. Catalizatorii de conversie la temperatură înaltă sînt mult mai sensibili la sulf decît catalizatorii la temperatură scăzută, dar şi aşa, activitatea unui catalizator de conversie la temperatură înaltă expus continuu la hidrogen sulfurat, la asemenea concentraţie, este redusă cu circa 50%. De aceea, instalaţiile de gazeificare care utilizează catalizator de conversie la temperatură înaltă, convenţional, au nevoie de două trepte de spălare a gazului: una în aval de secţia de conversie la temperatură înaltă, pentru a îndepărta hidrogenul sulfurat şi alta, în aval de secţia de conversie la temperatură joasă, pentru a îndepărta CO_2. În general, este greu să se micşoreze conţinutul de sulf al gazului de sinteză pînă la un nivel suficient de scăzut pentru a permite utilizarea unui catalizator de conversie la temperatură scăzută.

În multe cazuri, există motive economice pentru a regenera CO_2 recuperat, ca atunci cînd amoniacul este utilizat în acelaşi complex pentru producerea ureei sau cînd există o piaţă convenabilă pentru CO_2. Mediul ideal trebuie să aibă o capacitate mare de sorbţie (absorbţie sau adsorbţie) a CO_2 dintr-un amestec de gaze pînă la presiuni parţiale foarte scăzute şi la presiunea disponibilă a sistemului (28–37 bari) şi va elibera majoritatea CO_2 sorbit cu sau fără încălzire din sursă exterioară, cînd presiunea soluţiei este coborîtă pînă la o valoare apropiată de cea atmosferică. Molecula de CO_2 este mai polară decît azotul sau hidrogenul şi în ultimele 2–3 decenii s-au dezvoltat sisteme de absorbţie fizică în jurul anumitor solvenţi în care CO_2 sub presiune se dizolvă fără să se combine chimic. De obicei, CO_2 se recuperează din solvent prin simplă evaporare, nefiind nevoie de căldură, dar gradul în care acest lucru este un avantaj depinde de profilul energetic al fiecărei instalaţii de amoniac. Ca alternativă a agenţilor de curăţare lichizi, se poate adsorbi CO_2 reversibil pe un mediu solid cum este o sită moleculară din care, din nou, poate fi desorbit prin depresurizare. Aşa-numitul proces de „adsorbţie cu variaţie de presiune" (PSA) este mai puţin selectiv decît sistemele lichide, iar CO_2 eliminat conţine, în mod inevitabil, cantităţi mari de alţi constituenţi ai gazului de sinteză, în special azot. Astfel, dacă gazul eliminat nu este utilizat drept gaz combustibil cu valoare calorică scăzută, CO_2 necesită purificarea în continuare. Această metodă prezintă avantaje cînd secţia de reformare a instalaţiei de amoniac este deliberat amenajată să producă un gaz de sinteză conţinînd azot în proporţie mai mare decît stoichiometrică, astfel încît să se reducă severitatea condiţiilor de operare în treapta de reformare primară, întrucît poate fi proiectată să elimine, atît excesul de azot, cît şi de CO_2. PSA a fost propusă ca parte integrantă a multor procedee de obţinere a amoniacului. Dar, în general, PSA nu va cunoaşte o largă răspîndire în instalaţiile de amoniac, în special în instalaţiile de dimensiuni mari, unde instalaţia de PSA ar avea dimensiuni foarte mari.

Cum s-a mai menţionat, sistemele de absorbţie a CO_2 pot fi chimice şi fizice.

Sistemele de absorbţie chimice

Două tipuri de solvenţi chimici sînt importante pentru înlăturarea CO_2: alcanolaminele şi carbonatul de potasiu. Prima alcanolamină utilizată la îndepărtarea gazului acid a fost monoetanolamina (MEA): $NH_2(CH_2)_2OH$. Aceasta constituie un absorbant foarte eficient pentru CO_2 cu care reacţionează pentru a forma un carbonat. Principala calitate a MEA constă în faptul că poate duce la un conţinut de CO_2 rezidual acceptabil de scăzut în gazul tratat într-o instalaţie simplă şi ieftină. Sistemul de bază MEA are, însă, două efecte nedorite. Aductul carbonat reacţionează cu mai mult CO_2 şi apă formînd bicarbonatul care distilează formele combinate de CO_2 în soluţie, mărind necesarul de căldură pentru regenerare şi crescînd nivelul de carbonat rezidual din soluţie.

În consecinţă, se deteriorează eficienţa treptelor superioare ale coloanei de absorbţie:

$$[HO(CH_2)NH_3]_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons 2HO(CH_2)_2NH_3HCO_3$$

şi într-o reacţie concurentă de absorbţie, CO_2 reacţionează cu MEA pentru a forma un carbamat în loc de un carbonat:

$$2HO(CH_2)_2HN_2 + CO_2 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons HO(CH_2)_2NHCOONH_3(CH_2)_2OH \text{ i}$$

Carbamaţii sînt deosebit de corosiv şi coroziunea şi oxidarea constituie probleme serioase în zonele calde ale unităţilor MEA, cum sînt schimbătoarele de căldură cu soluţie MEA, coloana de stripare şi refierbătorul. Datorită acestor dezavantaje, unele sisteme de îndepărtare a CO_2 au fost concepute să utilizeze dietanolamină şi alte alcanolamine secundare, care formează aducţi mai puţin stabili cu CO_2 şi au necesitat mai puţină energie de regenerare. Din cauza coroziunii, în primele unităţi MEA nu s-au putut utiliza soluţii care conţineau mai mult de 20% MEA. Dar la începutul anilor '70, firma Union Carbide a introdus un inhibitor de coroziune numit Amine Guard care a permis utilizarea unei concentraţii de 30% a soluţiei de amine, ceea ce a însemnat creşterea eficienţei. Union Carbide a continuat optimizarea proiectului de proces şi a condiţiilor de operare, îmbunătăţind eficienţa şi scăzînd consumul de energie în instalaţiile noi. Cu toate acestea, dezvoltări ulterioare au făcut ca sistemul MEA să fie considerat demodat. O alcanolamină care s-a constatat că este foarte avantajoasă este metildietanolamina (MDEA). Aductul dintre CO_2 şi această amină terţiară este mult mai slab decît carbonatul de monoetanolamină şi, astfel, necesită temperaturi scăzute şi mult mai puţină energie pentru a se descompune. Procesele MDEA au fost dezvoltate iniţial pentru desulfurarea gazului, pentru a profita de selectivitatea MDEA faţă de hidrogenul sulfurat în prezenţa CO_2. S-a descoperit, însă, că anumiţi aditivi îi măreau activitatea spre CO_2 în aşa măsură încît putea fi utilizată pentru îndepărtarea CO_2. În plus, MDEA nu formează carbamaţi sau alte produse corosive de degradare.

Firma BASF a dezvoltat procedeul „BASF activated MDEA (a MDEA)". La încărcări de soluţie scăzute, MDEA activată se comportă ca un solvent chimic şi la încărcări mari, ca un solvent fizic. Recent, firma BASF a introdus soluţii mai activate de MDEA, crescînd flexibilitatea procesului pentru diferite aplicaţii (în special în modernizări) şi îmbunătăţind aspectele economice ale procesului.

În actualul stadiu de dezvoltare, procedeul „a MDEA" al firmei BASF poate curăţi gazul de sinteză pînă la sub 5 p.p.m. CO_2.

Un alt tip de sorbenţi chimici îl constituie soluţia de carbonat de potasiu care are capacitatea să absoarbă dioxidul de carbon formînd bicarbonat de potasiu:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,KHCO_3$$

Carbonatul de potasiu este utilizat la presiune joasă, aceasta contribuind la creşterea punctului de fierbere. Aburul care participă la degajarea dioxidului de carbon din soluţie şi vaporii combinaţi sînt recomprimaţi şi adăugaţi la vaporii care intră în secţia cu presiune înaltă a regeneratorului cu detentă. În final, acest procedeu poate reduce dioxidul de carbon din gazul de sinteză la mai puţin de 500 p.p.m. faţă de un consum de energie de numai 8 500—10 000 kcal/kg-mol.

Procedeul Exxon Flexsorb HP dezvoltat pentru cazuri mai deosebite, combină aspectele atît ale procedeului pe bază de alcanolamine, cît şi ale procedeului cu carbonat cald prin utilizarea unei amine împiedicate steric drept promotor într-o soluţie de carbonat de potasiu. Amina împiedicată steric măreşte capacitatea utilă şi ritmul transferului de masă în comparaţie cu promotorii aminei convenţionale. Dacă procedeul este utilizat într-o instalaţie convenţională, se poate mări capacitatea în absorberul existent cu 5—10% şi modificările interne pot mări această marjă pînă la 20%. Alternativ, pentru a atinge performanţele date, ritmurile circulaţiei pot fi reduse şi poate fi utilizat un echipament mai mic. Capacitatea de îndepărtare a dioxidului de carbon creşte cu aproximativ 25%. În instalaţiile de amoniac este utilizat un inhibitor de coroziune pe bază de vanadiu. Solventul este stabil şi rezistent atît la spumare, cît şi la degradare. Prima instalaţie Flexsorb HP a fost construită în 1986 într-o instalaţie de amoniac a firmei Esso Chemical din Canada care a fost oprită din motive comerciale. A doua este în funcţiune în cadrul rafinăriei de ţiţei a firmei Esso Nederland, Rotterdam. Sînt în construcţie, în prezent, un număr de alte instalaţii funcţionînd cu gaze cu conţinut de sulf.

Sisteme de absorbţie fizice

În procedeele cu solvent fizic nu se formează nici un aduct chimic, cu agent de spălare. Regenerarea nu depinde, în general, de căldură; numai o cantitate mică de abur viu este necesară pentru a elimina apa pe care solventul a obţinut-o din gazul de proces.

Scopul procedeelor cu solvent fizic este alegerea unui solvent care să aibă o mare capacitate de acumulare a dioxidului de carbon, care să nu dizolve alţi constituenţi din fluxul de gaz şi care să fie suficient de nevolatil pentru ca pierderea prin evaporare să fie nesemnificativă. De asemenea, trebuie să fie stabil în condiţiile procesului şi trebuie să nu aibă nici o proprietate adversă ca de exemplu tendinţa de spumare. Solvenţii fizici pentru îndepărtarea dioxidului de carbon sînt pe bază de molecule mai grele. În procedeul Selexol dezvoltat de Allied Chemical, se utilizează un amestec de polipropilenglicol/dimetileteri. Solventul utilizat în procedeul Fluor Solvent este asemănător. Solvenţii sînt stabili, necorosivi, netoxici, biodegradabili şi nevolatili. Dacă se compară selectivităţile unui număr de gaze în solvent Selexol, se constată că dioxidul de carbon este de 76 ori mai solubil decît hidrogenul, de 50 ori mai solubil decît azotul şi de 15 ori mai solubil decît metanul. Datorită capacităţii sale de a absorbi nu numai a hidrogenului sulfurat ci şi a compuşilor cu sulf nedoriţi, ca, de exemplu, sulfura de carbonil şi mercaptanii, solventul Selexol este foarte potrivit pentru purificarea gazului de sinteză din instalaţia de gazeificare şi din instalaţiile de reformare. În instalaţia de amoniac Kellong din Geleen, Olanda, unitatea Selexol reduce conţinutul de dioxid de carbon din gazul de sinteză, de la 18,1%, la 440 p.p.m., recuperînd 82% din dioxidul de carbon, la o puritate care depăşeşte 99%. Din consumul de căldură general de 7,0 mil. kcal/t NH_3, numai aproximativ 0,074 mil. kcal se atribuie unităţii Selexol. Surplusul de căldură din secţia de conversie a efluentului la temperatură joasă, totalizînd 0,788 mil. kcal/t, se recuperează şi se utilizează la: preîncălzirea apei de alimentare a cazanului la presiune înaltă, generarea aburului la presiune scăzută, pentru condensatul de proces de la striperul refierbătorului şi preîncălzirea apei de alimentare a boilerului la presiune scăzută. Producţia de dioxid de carbon dintr-o instalaţie de amoniac pe baza reformării cu abur a metanului este neadecvată pentru convertirea întregii producţii de amoniac în uree din cauza raportului scăzut C:H în metan. Operatorii de obicei rezolvă această problemă prin dimensionarea instalaţiei de amoniac puţin peste capacitatea necesară, pentru a produce cantitatea dorită de uree şi utilizarea sau comercializarea surplusului de amoniac pentru alte scopuri sau prin recuperarea dioxidului de carbon adiţional din gazul de fum de la cuptorul de reformare primară. Dezvoltările în sistemele de îndepărtare a dioxidului

de carbon au ținut pasul cu progresele generale din tehnologia de obținere a amoniacului cu energie scăzută, la care au o importantă contribuție. Este momentul cînd schimbări mici pot aduce beneficii mari în ceea ce privește consumul de energie și fabricarea produsului.

Nitrogen, nr. 180, iul./aug. 1989, p. 25.

L.P.

Procedeul PNC de fotonitrozare pentru obținerea caprolactamei. Licența Toray Ind. Inc.

În acest procedeu, caprolactama este obținută din ciclohexan și amoniac. Amoniacul este oxidat catalitic cu aer la oxizi de azot care sînt reacționați cu acid sulfuric pentru a forma acid nitrozil-sulfuric. Acidul clorhidric gazos este introdus în generatorul de clorură de nitrozil unde se produce un amestec gazos de clorură de nitrozil și acid clorhidric. Amestecul de gaze este introdus în ciclohexanul lichid în reactorul de reacție fotochimică. Fotonitrozarea ciclohexanului la clorhidrat de ciclohexanonoximă are loc în acest reactor prin acțiunea luminii emise printr-o lampă cu mercur. Clorura de nitrozil nereacționată este îndepărtată din reactorul de reacție și recirculată în reacția fotochimică. Oxima este separată din ciclohexan ca un ulei vîscos și trece la izomerizare Beckmann. Ciclohexanul nereacționat este reciclat la reactorul fotochimic. Clorhidratul de ciclohexanonoximă este tratat cu acid sulfuric oleum pentru a se produce o soluție de caprolactamă în acid sulfuric prin izomerizare Beckmann. Acidul clorhidric care se dezvoltă în timpul reacției de izomerizare, este reciclat la fabricarea clorurii de nitrozil. Soluția de caprolactamă brută în acid sulfuric, după izomerizarea Beckmann este neutralizată cu amoniac. Amestecul se separă în două straturi: stratul superior constă din caprolactamă brută, iar stratul inferior, din soluție apoasă de sulfat de amoniu. Caprolactama este trecută prin stadiile de purificare fiind incluse tratarea chimică și distilarea. Soluția de sulfat de amoniu cristalizează pentru a se produce sulfat de amoniu (cristalizat) calitate pentru îngrășăminte.

Pentru o instalație la limita bateriei de 100 000 t/an, din Japonia, la mijlocul anului 1989, investițiile totale au fost de 1 200 $/t pe an, iar consumurile specifice pe 1 kg caprolactamă, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Ciclohexan	kg	0,89
Amoniac	kg	0,63
Acid sulfuric	kg	1,30
Sulfat de amoniu (credit)	kg	(1,65)
Energie electrică	kWh	2,9
Abur	kg	4,0
Apă de răcire	t	0,7
Răcire	1000 kcal	1,9

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 97.

L.P.

Procedeu de demetalizare a catalizatorilor pentru refolosire

Metalele contaminate din catalizatorii uzați din cracarea catalitică în strat fluidizat pot fi îndepărtate utilizînd un procedeu de demetalizare a catalizatorului. Catalizatorul rezultat, demetalizat și reactivat poate fi refolosit din nou în procesul de cracare, înlocuind astfel un nou catalizator.

Pe baza tehnologiei puse la punct, firma Chem Cat a construit prima instalație de demetalizare la scară industrială pe plan mondial. Eficiența demetalizării în instalația de 20 t/zi a crescut continuu de la intrarea în funcțiune a acestei instalații, în aprilie 1988. Perfecționările au constat în primul rînd în creșterea temperaturii de sulfidizare în instalația industrială. Procedeul Demet poate fi utilizat într-o instalație separată în afara instalației de cracare și totodată poate fi utilizat într-o unitate a instalației de cracare. Instalațiile separate au avantajul că pot fi mari și centralizate. Avantajele unei instalații construite în cadrul rafinăriei sînt: eliminarea costului transportului catalizatorului și reducerea costurilor în general.

Instalația de demetalizare din cadrul rafinăriei funcționează astfel: catalizatorul alimentat la reactorul de demetalizare sosește de la regeneratorul unității de cracare catalitică în strat fluidizat (FCCU). Dacă catalizatorul are un nivel înalt de carbon, este necesară o treaptă de oxidare pentru îndepărtarea carbonului rezidual. Dacă conține mai puțin de 0,1% carbon, treapta de oxidare poate fi eliminată și catalizatorul poate fi dirijat direct la instalația de sulfurare. Această instalație utilizează H_2S și este încălzită electric pentru a menține temperatura optimă. Catalizatorul tratat cu sulf este răcit și clorurat înainte de a fi spălat și filtrat. Fierul, vanadiul și stibiul sînt îndepărtate ca cloruri sub formă de vapori din treapta de clorurare, în timp ce nichelul și sodiul sînt îndepărtate odată cu apa de spălare a catalizatorului. Vaporii de clor sînt spălați cu hidroxid de sodiu pentru a precipita hidroxizii de vanadiu, fier și stibiu. Excesul de hidroxid de sodiu de la scruber precipită nichelul din apa de spălare a catalizatorului. Amestecul de hidroxizi de metale se filtrează, se usucă și se depozitează. Apa reziduală de la instalația de demetalizare este apoi tratată într-o unitate mică de osmoză inversă care produce fluxul de apă corespunzător pentru reutilizare în proces. Există un flux rezidual de 5% soluție de sare cu mai puțin de 0,02 p.p.m. nichel și vanadiu.

Operațiile curente la scară industrială cer operatorului să recircule numai 1,5 t catalizator prin instalația de demetalizare pentru a înlocui 1 t catalizator proaspăt. Rezultatele din laborator și din instalația pilot au indicat că sînt necesare două tone de catalizator demetalizat pentru înlocuirea unei tone de catalizator.

În prezent, se urmărește reducerea costului de funcționare și dimensiunea instalației de demetalizare. Instalația poate îndepărta mai mult de 97% Ni, 80% Cu, 90% Fe și 80% Na într-o singură operație de trecere. În timpul unei singure treceri, prin demetalizare, activitatea catalizatorului poate crește cu 10 numere MAT pe scara Refinery Process Service și cu 7 numere MAT pe scara Engelhard. În operațiile de cracare reziduală, costul catalizatorului proaspăt împreună cu cel al catalizatorului demetalizat este de numai 8 C/baril, reprezentînd aproximativ un sfert din cost atunci cînd se utilizează numai catalizator proaspăt. Îmbunătățirea randamentului, prin controlul echilibrului conținutului de metal din catalizator, ca și prin reducerea consumului de catalizator proaspăt, oferă un beneficiu potențial de 30 C/baril pentru cracarea motorinei și de 50 C/baril pentru cracarea reziduală. În plus, prin reducerea consumului de catalizator proaspăt, procedeul de demetalizare (demet Process) minimalizează pierderile și elimină depozitarea catalizatorului uzat.

Hydrocarbon Processing, oct. 1989, p. 71.

L.P

Obținerea policlorurii de vinil în suspensie prin procedeul discontinuu (licență Hoechst AG)

Procedeul se caracterizează printr-un număr semnificativ de avantaje: investiții și costuri de producție mici, tehnologie cu reactoare mari, cu reactoare reci, necesar de personal scăzut, proces cu protecția mediului înconjurător și produse de calitate înaltă.

În procedeul de polimerizare în suspensie, monomerul (clorura de vinil) este fin dispersat în apă cu ajutorul coloizilor de protecție. Polimerizarea este inițiată cu ajutorul activatorilor la o temperatură convenabilă.

Căldura de reacție eliberată în timpul polimerizării (aprox. $1{,}5 \cdot 10^6$ J/kg) este îndepărtată cu apă de răcire recirculată prin mantaua reactorului. Pentru intensificarea transferului de căldură, poate fi prevăzută (ca opțiune) o unitate de apă de răcire.

După polimerizare, suspensia de polimer este tratată într-un sistem de degazeificare intensivă pentru îndepărtarea monomerului nereacționat. Monomerul (clorura de vinil) este comprimat, condensat și reciclat în proces. Polimerul solid este separat de faza apoasă cu o centrifugă. Polimerul umed de la centrifugă este uscat într-un uscător cu ciclon. Acesta este un uscător, într-o singură treaptă, care combină avantajele contactului în strat fluidizat cu cele ale sistemului cu detentă (consum de energie scăzut, costuri de investiții mici, rate mici ale întreținerii, retenție scăzută). PVC sub formă de pulbere este transportat pneumatic la secția de depozitare. Sînt oferite două tipuri de PVC cu rezistență mare la lovire: PVC în suspensie modificat prin amestecare cu

polietilenă clorurată uscată (PE-C) și PVC modificat cu acrilat, care se obține prin grefarea monomerului (clorură de vinil) pe un latex acrilic, utilizînd tehnologia PVC în suspensie, descrisă mai sus. Consumurile specifice din acest procedeu, raportate la 1 000 kg PVC pulbere în suspensie sînt prezentate în tabelul 1. Se include și perfecționarea tehnologiei de îndepărtare a clorurii de vinil.

Tabelul 1

Elemente	U.M.	Consum specific
Clorură de vinil	kg	1,001
Apă deionizată	m^3	2,1
Chimicale (apr. 1988)	DM	25
Abur	kg	1,100
Apă de răcire (t = 8 K)	m^3	120
Energie electrică	kWh	220
Azot	Nm^3	10
Aer comprimat	Nm^3	50

Sînt în funcțiune instalații de PVC-suspensie în 1989 cu o capacitate totală de 260 000 t/an și o variantă a procedeului în instalații de PVC în emulsie cu o capacitate totală de 170 000 t/an.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 110.

L.P.

Obținerea acidului tereftalic pur calitate pentru fibre. Procedeul Hülls AG

Acidul tereftalic este obținut din dimetiltereftalat (DMT). Hidroliza DMT brut este efectuată cu apă la 250–280°C în reactorul de hidroliză și în reactorul de spălare în contracurent. Mediul de reacție apos, conținînd metanol și subproduse, este separat. Acidul tereftalic rezultat este cristalizat.

Datele economice pentru acest procedeu sînt referitoare la o instalație care produce dimetiltereftalat/acid tereftalic, în condițiile din R. F. Germania, iulie 1989, incluzînd stația de compresoare, instalația de absorbție pe bază de carbon activ pentru gaze reziduale, sistemul de încălzire pentru fracțiile petroliere calde și instalația de regenerare a catalizatorului.

Investițiile (fiind inclusă și producția DMT) sînt de 1 700 DM/t și an. Consumurile specifice pe 1 t produs de puritate înaltă sînt următoarele:

Tabelul 1

p-Xilen	kg	713
Metanol, completare	kg	70
Apă demineralizată	kg	4 000
Combustibil	GJ	9

Producția de acid tereftalic de puritate medie este posibilă cu investiții mai mici și consum de energie mai scăzut. Procedeul este utilizat, pe bază de licență, și în Taiwan, într-o instalație de 200 t/an. Alte instalații sînt în stadiu de proiect.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 113.

L.P.

Obținerea elementelor de pămînturi rare

Fosfoghipsul, obținut din apatita de Kola, ca un produs secundar la fabricarea acidului fosforic prin procedeul de cale umedă, a fost considerat ca o sursă pentru obținerea de lantanide. S-a pus la punct un procedeu în două faze, care poate produce un solid care conține 20–25% Ln_2O_3, din fosfoghipsul cu un conținut de 0,5% Ln_2O_3. Aproximativ 50% din conținutul de lantanide al fosfoghipsului pot fi recuperate în formă concentrată. În prima fază, fosfoghipsul este dizolvat cu acid sulfuric. În faza a doua, se evaporă apa din soluție, rezultînd cristale solide de sulfat de calciu semihidrat, bogate în lantanide. Acest procedeu a fost pus la punct în R. P. Polonă, în vederea eliminării importului de lantanide.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.–oct. 1989, p. 22.

L.B.

Disulfura de dimetil

În unele utilizări industriale, mercaptanii pot fi înlocuiți cu disulfură de dimetil, care este mai puțin volatilă, mai puțin inflamabilă și mai puțin toxică. Industria chimică utilizează disulfura de dimetil ca agent de tiometilare în unele procedee, în special la producerea insecticidelor pe bază de tiofosfat, dar principala sa utilizare este ca agent de sulfurare la cracarea cu abur a țițeiului și pentru catalizatori, în unele procedee de rafinare a petrolului, cum sînt hidrodesulfurarea, hidrodezalchilarea, hidrocracarea și reformarea catalitică.

Avantajele utilizării disulfurii de dimetil ca agent de sulfurare sînt următoarele: are cel mai mare conținut de sulf dintre toți agenții de sulfurare lichizi, este mai puțin volatilă, are punctul de aprindere cel mai înalt, este mai densă și față de conținutul de sulf este mai puțin voluminoasă. Disulfura de dimetil este superioară și din punctul de vedere al performanțelor de sulfurare. În procesul de cracare cu abur necatalitic, toți agenții de sulfurare necesită temperaturi mai înalte decît disulfura de dimetil, pentru descompunere.

Sulphur, nr. 204, sep.–oct. 1989, p. 31.

L.B.

cooperare-dezvoltare

Prima fază de construcție a uzinei de îngrășăminte cu potasiu Quinghai, din R. P. Chineză, a fost terminată și uzina a început să producă KCl. Instalația are capacitatea de producție de 200 000 t/an KCl și este situată în bazinul Chaidamu. Lucrările pentru faza a doua au început și se prevede să se ajungă la o capacitate de 800 000 t/an KCl.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.–oct. 1989, p. 12.

L.B.

În Sicilia, societatea Italkali a mărit capacitatea de producție a K_2SO_4 cu 80 000–100 000 t/an, ajungînd la o capacitate totală a instalațiilor sale de 350 000 t/an. O altă instalație a societății de la Campofranco funcționează în prezent cu o capacitate de 80 000–100 000 t/an K_2SO_4, după reamenajarea ei din anul 1988.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.–oct. 1989, p. 13.

L.B.

Societatea OCP din Maroc va reduce considerabil exportul de acid fosforic produs la Jorf Lasfar, deoarece acesta va fi utilizat la producerea îngrășămintelor. Astfel, va crește producția de DAP, TSP și UAP.

Phosphorus and Potassium, nr. 163, sep.–oct. 1989, p. 13.

L.B.

Societatea Haldor Topsoe A/S a obținut un contract pentru construirea unei instalații WSA de desulfurare a gazelor reziduale rezultate de la prăjirea sulfurii de molibden la instalația Orent, Belgia. Prin acest procedeu, bioxidul de sulf, provenit de la sulfura de molibden, este oxidat catalitic la trioxid de sulf și recuperat ca acid sulfuric concentrat într-o instalație specială pusă la punct de societatea Haldor Topsoe.

Sulphur, nr. 204, sep.–oct. 1989, p. 13.

L.B.

Secția Chemicals and Polymers a societății ICI a pus la punct recent o instalație pentru prelucrarea reziduurilor de la fabricarea metacrilatului de metil rezultate la instalația Billingham. Costul proiectului va fi de aproximativ 25–40 mil. lire și va implica construcția unei instalații pentru recuperarea acidului sulfuric, astfel încît reziduurile de sulfat acid de amoniu să poată fi prelucrate. Instalația de recuperare va fi capabilă să recicleze acidul sulfuric utilizat la producerea MMA și va fi adaptată să manipuleze și alți efluenți.

Sulphur, nr. 204, sep.–oct. 1989, p. 14.

L.B.

În R. P. Chineză, societatea Technip din Franța

va construi un nou complex de amoniac—uree, care se va baza pe gaz natural. Complexul va fi situat în Jinxi, provincia Lianong.

Nitrogen, nr. 181, sep.—oct. 1989, p. 8. L.B.

Societatea Snamprogetti din Italia a obţinut un contract pentru construirea unui nou complex de amoniac—uree la Basra, Iraq. Noul complex va consta din două linii de producere a amoniacului, cu o capacitate de 1 000 t/zi, şi din două linii de producere a ureei, cu o capacitate de 1750 t/zi. Pentru fabricarea ureei se va folosi procedeul Snamprogetti, iar pentru amoniac, procedeul Haldor Topsoe.

Nitrogen, nr. 181, sep.—oct. 1989, p. 9. L.B.

În Israel, societatea Haifa Chemicals a planificat să-şi extindă capacitatea sa de producere a azotatului de potasiu. Capacitatea instalaţiei va creşte cu 50 000 t/an şi va ajunge la aproximativ 300 000 t/an, costul extinderii fiind de 20 mil. dolari.

Fertilizer International, nr. 277, sep. 1989, p. 23. L.B.

Societatea Thai Central Chemical Co. Ltd. a planificat să mărească capacitatea de producţie a îngrăşămintelor compuse cu aproximativ 70% pînă în anul 1991. Instalaţia situată în districtul Prapadaeng, în apropiere de Bangkok, are o capacitate de producţie de aproximativ 360 000 t/an îngrăşăminte granulate NP şi NPK.

Fertilizer International, nr. 278, oct. 1989, p. 18. L.B.

În Venezuela, proiectul Norsk-Hydro Pequiven de construire a unei instalaţii de producere a amoniacului va începe în curînd şi va fi terminat în anul 1993. .Instalaţia va avea o capacitate de 1 500 t/zi, întreaga producţie urmînd a fi exportată.

Nitrogen, nr. 181, sep.—oct. 1989, p. 8. L.B.

O nouă instalaţie de producere a ureei şi amoniacului va fi construită în Arabia Saudită, la Jubait, de către societatea Safeo.

Instalaţia va avea o capacitate de 1 500 t/zi amoniac şi 1 800 t/zi uree. Valoarea contractului este estimat la 250—300 mil. dolari.

Nitrogen, nr. 181, sep.—oct. 1989, p. 9. L.B.

În Norvegia se va construi o nouă instalaţie pentru producerea acidului azotic la complexul de la Porsgrunn. Noua instalaţie va înlocui instalaţii vechi şi va permite creşterea producţiei de îngrăşăminte complexe în aceea zonă pînă la 250 000 t/an. Costul noii instalaţii este estimat la 750 mil. NKr şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Nitrogen, nr. 181, sep.—oct. 1989, p. 9. L.B.

Societatea Industries Chimiques du Senegal a prevăzut extinderea capacităţii de producere a acidului fosforic la instalaţia din Danou Khoudoss. Se va utiliza procedeul Diplo pus la punct de Rhone Poulenc şi producţia va creşte de la 720 la 1 015 t/zi P_2O_5 în formă de acid concentrat. Capacitatea instalaţiei de producere a acidului sulfuric va creşte, de asemenea, de la 1 900 la 2 600 t/zi.

Phosphorus and Potassium, nr. 165, ian.—feb. 1990, p. 11 L.B.

Societatea Uhde GmbH= din Dortmund va construi în Venezuela o instalaţie pentru producerea clorurii de vinil, cu o capacitate de 130 000 t/an (incluzînd 150 000 t/an EDC din clorurare directă şi 110 000 t/an EDC din oxiclorurare). Instalaţia va fi amplasată la El Tablazo şi va intra în producţie în anul 1992.

Europa Chemie, nr. 7, feb. 1990 p. 12 L.B.

În Malaezia, societăţile Idemitsu Petrochemical şi Neste Oy vor construi două uzine petrochimice care vor necesita o investiţie de 310 mil. dolari. Prima uzină va produce 300 000 t/an MTBE şi 80 000 t/an propilenă, iar a doua va produce 80 000 t/an polipropilenă. Ambele vor intra în funcţiune în anul 1992.

Informations Chimie, nr. 304 apr. 1989, p. 89 L.B.

O nouă instalaţie pentru producerea cloratului de sodiu, cu o capacitate de 50 000 t/an, se construieşte la Moses Lake, S.U.A., de către societatea Kema Nord. Ea va intra în funcţiune în acest an şi investiţia este de 30 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 304 apr. 1989, p. 90 L.B.

Societatea Linde va moderniza şi extinde instalaţia de producere a etilenei, de la Budennorsk, U.R.S.S., capacitatea sa urmînd să crească de la 250 000 la 350 000 t/an. Pentru aceste lucrări se vor investi 100 mil. D.M.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 90 L.B.

În Spania, la Flix Tarragona societatea Cros a început să construiască o instalaţie pentru producerea clorurii de metil şi a cloroformului. Ea va avea o capacitate totală de 28 000 t/an, va intra în funcţiune în acest an şi va utiliza o tehnologie pusă la punct de societatea Tokoyama Soda.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 93 L.B.

Societatea belgiană Ethyl Corp. construieşte la Feluy, Belgia, o instalaţie pentru oxidarea polialfaolefinelor, care se utilizează pentru lubrifianţi. Această instalaţie va avea o capacitate de 36 000 t/an, va costa 15 mil. dolari şi va intra în producţie în acest an.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 94 L.B.

Societatea Foret va moderniza instalaţia sa de la Villarrubia de Santiago, Spania, de producere a sulfatului de sodiu, care are o capacitate de 150 000 t/an. Proiectul comportă instalarea unor noi sisteme de producere, bazate pe tehnologia pusă la punct de societatea FMC, precum şi unele măsuri de reducere a consumului de energie şi de ameliorare a productivităţii. Lucrările reprezintă o investiţie de 500 mil. pesetas.

Informations Chimie, nr. 304, apr. 1989, p. 95 L.B.

În Spania, la Tarragone, societatea BASF a decis să construiască o nouă instalaţie de producere a polipropilenei. Aceasta va intra în funcţiune în acest an, va avea o capacitate de 50 000 t/an şi producţia va fi utilizată în special pentru ambalaj şi în domenii medicale.

Informations Chimie, nr. 304. apr. 1989, p. 93 L.B.

BIOTEHNOLOGIE

VIII. BIOINFORMATICA

Existenţa codului genetic, ca instrument al transmiterii mesajului genetic, constituie una dintre dovezile cele mai concludente asupra existenţei, circulaţiei şi prelucrării informaţiei în interiorul sistemelor vii, într-un mod care le este caracteristic, dar care, în acelaşi timp, respectă regulile generale ale fenomenelor informaţionale. Vorbind despre circulaţia informaţiei în cadrul biosistemelor, este inevitabil să fie considerată şi o altă categorie de fenomene bioinformaţionale. Informaţia genetică este, pentru biosisteme, fundamentală, constituţională, primordială şi este în măsură să realizeze cadrul general al dezvoltării biosistemului. Treptele acestei dezvoltări decurg dintr-o anumită trăsătură a informaţiei genetice; aceasta este anticipativă, deoarece îmbracă forma unui program între ale cărui limite biosistemul va fi obligat să apară, să existe şi să dispară. Formarea biosistemului este, în mod special, rezultatul unui fenomen deosebit de caracteristic bioinformaţiei: activarea diferenţiată a structurilor informaţionale, în ritmul progresiv al autostructurării biosistemului. Se poate spune că intră în acţiune, în mod succesiv, un număr de programe pentru care materializarea unuia constituie semnalul declanşării acţiunii următorului. Este foarte interesant de remarcat că acest lucru nu necesită un material genetic structurat nou, deşi manifestările succesive sînt deosebite şi, uneori, au chiar mecanisme contrare. În mod curent, fiziologia desemnează acest fenomen prin termenul de diferenţiere. Oricît de scurt ar fi acest cuvînt, el include un fenomen de foarte mare importanţă şi cu o structură foarte completă. In realitate, atunci cînd se spune diferenţiere, se înţelege activarea selectivă a anumitor zone ale unei structuri unice, astfel încît, pe aceeaşi coală de hîrtie, să fie scris un discurs de foarte multe pagini. Acest discurs, însăşi viaţa, subliniază una din regulile relaţiei viaţă-materie; structurile vii sînt foarte compacte, materia este realmente sufocată de multiplele funcţiuni pe care este obligată să le poarte în cadrul structurii biosistemelor. Exprimînd acest lucru într-un mod mai general, se poate spune că pentru a deveni biosistem, materia este supusă unui fenomen de informatizare intensivă. Din acest punct apare şi perspectiva înţelegerii dificultăţilor de cunoaştere a structurii şi funcţionării biosistemelor, căci o mare densitate informaţională face foarte dificilă asocierea unei funcţiuni oarecare cu o anumită structură proprie (pentru că foarte adesea există o accentuată polivalenţă funcţională a structurilor materiale). O asemenea situaţie, aşa cum s-a văzut, era caracteristică şi primilor termeni ai seriilor. De aici, un anumit caracter de unicitate a biosistemelor. Din punctul de vedere al cunoaşterii noastre, biosistemele prezintă, cu titlul de mare evidenţă, o trăsătură caracteristică: dezvoltarea lor are loc într-un mod foarte vizibil sub forma evoluţiei. Aceasta are semnificaţia unei deplasări regulate, într-un anumit sens (uneori vizibil), a unui flux de informaţie. Valoarea informaţională generală a acestei situaţii este mare. În felul acesta, riscurile interpretării fenomenului general al informaţiei scade foarte mult. Ni se oferă modele structurale informaţionale „verificate" de principii naturale exterioare nouă şi, deci, obiective. Un element deosebit de important al circulaţiei bioinformaţiei este realizarea unor structuri absolut caracteristice şi cu semnificaţii neechivoce, care au rolul vizibil să detalieze unele aspecte ale desfăşurării evenimentelor importante ale vieţii. Acesta este cazul apariţiei în sistemele vii a moleculelor semnal, declanşatoare a unor asemenea evenimente al căror control îl asigură prin prezenţa lor. Asemenea molecule se formează la nivelul unor centri de comandă şi se adresează unor structuri receptoare speciale prin care comanda provenită de la centru devine efectivă. Această descriere a determinat recunoaşterea acestor molecule semnal ca fiind hormonii şi receptorii lor. Ceea ce ar putea să pară discutabil la prima vedere, rolul lor de mesageri ai centrului de coordonare trebuie să se raporteze la o anumită situaţie unde interpretarea nu mai admite prea multă discuţie. Considerarea unei secreţii hormonale foarte importante este răspunsul la orice asemenea dubiu: cazul neurohipofizei este cel mai elocvent din acest punct de vedere şi considerarea lui, chiar şi în treacăt, epuizează această dilemă. Funcţiunea neurosecretoare hipofizară este un exemplu dintre cele mai ilustrative. Ataşarea atît de strînsă a glandei la sistemul nervos central a cărui funcţie este, prin excelenţă, informaţională dovedeşte cu prisosinţă subordonarea secreţiei scopurilor informaţionale şi integratoare ale creierului. Se observă, totodată, statutul de factor de vehiculare a informaţiei pe care îl are hormonul secretat. De asemenea, în cazul acestor molecule semnal, care sînt hormonii, se remarcă şi structurile specializate în preluarea informaţiei: receptorii specifici. Privind lucrurile prin prisma efectelor specifice ale hormonilor, se poate conchide că ei închid lanţul transmiterii informaţiei prin structurile şi evenimentele materiale cele mai concrete. În această privinţă, ei au acelaşi statut cu alţi mediatori chimici: materializarea informaţiei şi transmiterea ei orientată. Un asemenea exemplu cu sens informaţional indiscutabil este transmiterea influxului nervos prin mediatorii chimici. Mecanismul este atît de important în funcţionarea sistemului nervos încît căile de transmitere a impulsului sînt repartizate, selectate de natura mediatorilor chimici, care se repartizează diferenţiat categoriilor de căi nervoase. Este bine cunoscut faptul că se vorbeşte despre transmisia şi recepţia adrenergică şi colinergică, după cum mediatorul chimic al transmiterii impulsului este de tipul adrenalină sau acetilcolină. Există şi transmiţători foarte strict specializaţi (cum ar fi de exemplu serotonina). Este momentul să se facă precizarea pentru mediatorii chimici că rolul lor de vectori materiali ai informaţiei este dovedibil, şi, de fapt, în multe situaţii, dovedit cu exactitate, prin fenomenul intoxicaţiei informaţionale a biosistemului [1] Acest fenomen constă în posibilitatea alterării transmisiei normale (fiziologice) a informaţiei prin introducerea, în biosistem, a unei structuri materiale foarte apropiate cu cea a mediatorului chimic normal (fiziologic). Abaterile funcţionale înregistrate ajută la înţelegerea corectă a relaţiei funcţie-structură care există în cazul respectivului compus. .Evident, farmacologia îşi întemeiază numeroase aplicaţii pe această practică. Una dintre cele mai caracteristice trăsături ale mediatorilor chimici (inclusiv hormonali) este structura lor relativ simplă. Majoritatea acestor compuşi sînt micromoleculari, starea polimerică nu le este caracteristică. Chiar cînd sînt compuşi polipeptidici, cum este cazul insulinei, nu se înregistrează structuri de agregare supermoleculară• Autoasocierea, adică structura de gradul III, reprezintă maximum de complexitate la care ajung aceşti compuşi [2]. Acest fapt se explică prin două condiţii: condiţia de trans-

locare și condiția de fidelitate. Translocarea, care în cazul hormonilor trebuie să fie foarte rapidă, nu trebuie să cadă sub incidența deformărilor inerente inerției în condiții de mare viteză de transport. O structură foarte complicată este, în același timp, o structură foarte labilă, incompatibilă cu stabilitatea actului informațional. Evident, în același sens trebuia înțeleasă și condiția de fidelitate. O structurare foarte complicată a moleculei—semnal mărește foarte mult probabilitatea ca ceea ce constituie fondul informațional al semnalului să se complice printr-o polivalență semantică prin care să fie exclus de la rolul său de comandă promptă. În cazul multor mediatori chimici, se cunosc în mod foarte precis, atît locul de formare, cît și receptorul căruia i se adresează, precum și, evident, ruta pe care se produce translocarea. Această situație este un exemplu de stabilire precisă a traiectoriei informației, ceea ce este un caz fericit, dar foarte simplu. Simplitatea situației constă în faptul că se cunoaște numai actul final al procesului informațional, ulterior celui mai important fenomen, prelucrarea informației. Abia regulile acestei prelucrări constituie problema cu adevărat majoră a bioinformaticii. Totuși, dacă se vor considera toate aceste molecule—semnal și toate deplasările lor nu se va putea să nu se recunoască faptul că ele, constituind un sistem unitar (din considerente operaționale, deci strict pragmatice, în fiziologie se vorbește de un sistem de reglaj umoral), al cărui scop este transmiterea necontenită de informație în formă prelucrată, finită, destinată autoreglării, autostructurării sistemului. În mod curent se spune că prin sistemul hormonal se asigură homeostazia, adică păstrarea morfofuncțională a biosistemului între limitele sale caracteristice prestabilite, chiar contra unor gradienți informaționali exogeni care, în mod normal, tind să-l destabilizeze. În acest sens, trebuie reținut ca foarte important faptul că sistemul hormonal, ca sistem bioinformațional, este o dovadă incontestabilă că informația care circulă în cadrul unui biosistem este de mai multe feluri, cea hormonală reprezentînd, într-un lanț informațional, veriga finală. În funcție de originea sa, cu toate că informația care circulă într-un biosistem este numită informație, ea este de mai multe feluri, în concordanță cu originea, sensul și structura sa. Există o informație exogenă pătrunsă în biosistem în virtutea unei presiuni permanente pe care mediul o exercită asupra biosistemului. Prin structurile sale specializate, biosistemul acceptă intrarea numai a unei părți (limitată după criterii proprii) printr-un proces deosebit de discriminare periferică instituit ca un prim act de autostructurare informațională. Această categorie de informație a fost investită cu funcțiunea de stimul. Din punct de vedere informațional, stimulul este caracterizat, spre deosebire de orice eveniment—informație provenit din tot mediul, tocmai prin aceea că i se acceptă statutul de element determinant de reacție (răspuns) din partea sistemului. Este, deci, element de legătură acceptat (selecționat) de către biosistem, care stabilește prin el contactul informațional cu mediul. În acest fel, se edifică ramura aferentă a fluxului informațional care leagă biosistemul de mediu. În cadrul tuturor biosistemelor, la nivelul structurilor de prelucrare a informației, se manifestă o funcțiune cognitivă, de fapt autocognitivă, capabilă să recunoască și să mențină ca proprii anumite elemente și să recunoască și să elimine, ca improprii, toate celelalte elemente care nu fac parte din prima categorie. Funcționînd pe baza principiului logicii binare DA—NU, în cazul de față funcțiunea cognitivă are drept criteriu fundamental principiul propriu-impropriu (self-nonself), pe baza căruia se trece la acceptare—prelucrare sau respingere a informației sosite. În acest punct se produce, prin acte analitice și de comparație și stabilire de compatibilitate, o restructurare a informației. Din acest punct, prin selectarea și reținerea părților biocompatibile, bioinformația devine o altă categorie, de bioinformație endogenă, care dobîndește, intrinsec (prin însăși structura sa), o funcție ordonatoare din care decurge un anumit caracter predictiv, deoarece, prin ceea ce va face biosistemul de acum înainte, se va putea anticipa care va fi situația generală a raporturilor ce se vor stabili între el și mediu. Această bioinformație endogenă este și ea de două feluri după locul unde urmează să ajungă și să-și exercite funcția. Este, în primul rînd, o bioinformație cu funcțiune coordonatoare, care va difuza în structurile biosistemului, reglîndu-i funcțiunile, determinînd autostructurarea sa și autoreglarea în ansamblu. Această bioinformație dispune de căi proprii bine definite (chiar dacă uneori nu și bine cunoscute). Ea este generatoare a unei alte categorii de bioinformație, printr-o funcțiune de reflectare caracteristică structurilor de receptare a ei, aflate în interiorul biosistemului (automimesis). Prin această funcțiune de ajustare față de model, se realizează una din cele mai importante funcțiuni a biosistemului, autocontrolul, autostructurarea. O a doua categorie o constituie bioinformația endogenă, care, prin structuri proprii, se deversează în mediu unde va tinde (prin răspuns) către o echilibrare a biosistemului față de factorii care au generat pulsul informațional. În anumite situații, manifestarea sistemului informațional propriu—impropriu devine fundamentală pentru funcționarea unor sisteme caracteristice biosistemelor. Acest principiu devine piesa principală a unor activități fiziologice cum ar fi apărarea contra elementelor agresive din mediu. Un asemenea caz este procesul imun, manifestare rafinată și evoluată a trăsăturii primare a biosistemelor de a respinge înglobarea neselectivă a materiei în structurile proprii. Această trăsătură s-a manifestat printr-un act primordial, printr-o „atitudine informațională" a biosistemelor în relațiile lor cu mediul ambiant. În virtutea acestui act de „conștiință de sine" (strict vorbind o premisă a apariției acesteia), biosistemele au sancționat incompatibilitatea cu structura lor, abatere de la biocompatibilitate, prin fenomenul care s-a reflectat în noțiunea de xenobiotic. Aceasta poate fi definită în general, în relația sa cu biosistemul, prin trăsătura sa de compus impropriu (non self) din care decurge cu necesitate respingerea sa automată, necondiționată, de către biosistem. Funcțiunea cognitivă a sistemului imun este elementul fundamental prin care el realizează apărarea biosistemului care îl edifică. Recunoscut ca impropriu, un element anorganic (coloidul de Au de exemplu) sau organic (o proteină străină) sau chiar un biosistem (un microb) începe procesul de eliminare neîntîrziată care nu se oprește decît în momentul cînd elementele străine ating în biosistem concentrația inferioară limitei de alarmă (de cele mai multe ori și limită de nocivitate). Acest sistem a devenit atît de rafinat, încît, în anumite situații, prin manevre informaționale deosebit de precise, transformă fenomenul infecției într-un proces cu consecințe biologice benefice pentru evoluția biosistemului agresat. Acest fapt se explică prin diferența mare de potențial informațional între biosistem și agresor și prin aceea că această diferență este favorabilă tocmai biosistemului și nu agresorului (cum a fost la început).

Biblingrafie

1. MANTA I. „Biochimie medicală", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1965 p. 318.
2. CĂPĂLNĂ S. „Biochimie Dinamică". Ed. Medicală, București, 1971 p. 107.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Dependența de temperatură a echilibrului de schimb ionic al ionilor metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și de hidrogen. S-a studiat dependența de temperatură a echilibrului schimbului cationic Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} și H^{+}, într-un agent apos, în prezența unui anion clorură pe schimbător cationic puternic acid (Varion-KSM). Au fost determinate izotermele de schimb ionic pentru fiecare sistem bicomponent, la 288 și 333 K, în soluții de concentrație 0,1 N. În cazul cationilor cu stări de valență diferită, măsurătorile au fost efectuate pe soluții de concentrație 0,5 și 1,0 N. Au fost determinate de asemenea, capacitatea și conținutul de apă al rășinilor care conțin ionii menționați, deoarece aceste date sînt necesare pentru calcule și, în parte, deoarece sînt caracteristice pentru agenții schimbători de ioni.

HANAK, L., SZANYA, T. și SZOLCSANYI, P., Hung. J. Ind. Chem., **16**, nr. 3, 1988, p. 253.

T.S.

Modelarea amestecurilor lichide și calcularea proprietăților fizico-chimice. Este prezentată o variantă generalizată a modelului rețelei rigide, utilizată pentru descrierea proprietăților termodinamice a amestecurilor de lichide și convenabilă pentru interpretarea energiei libere în exces și a energiei interne în exces, generate de diferențele dintre dimensiunile moleculare și interacțiunile intermoleculare. Ecuațiile deduse din model — în cazul valabilității diferitelor condiții simplificatoare — pot fi convertite la cele deduse din alte modele cu rețea rigidă cunoscute. În acest fel, aplicarea modelului general dă posibilitatea unei tratări uniforme și a modelării diverselor tipuri de amestecuri.

RATKOVICS, F., Hung. J. Ind. Chem., **16**, nr. 3, 1988, p. 343.

T.S.

Căldura de amestecare pentru sistemul 1,3-dioxolan-metiletilcetonă. În continuarea cercetărilor cu privire la entalpia de exces a unor amestecuri binare formate din 1,3-dioxolan și un solvent obișnuit, autorul se ocupă în prezentul studiu cu entalpia de amestecare pentru sistemul 1,3-dioxolan-metiletilcetonă (D-MEC), pentru a găsi o legătură între structura chimică și proprietățile fizico-chimice ale componentelor sistemului. Entalpia molară de exces (entalpia în fază lichidă de amestecare, H^E, pentru amestecul binar a fost stabilită pentru temperaturile 288,15 și 298,15 K. Datele obținute au fost corelate cu ajutorul relației empirice Redlich-Kister: $H^E = X_1X_2 \sum_{k=0} a_k(X_1-X_2)^k$, unde X_1 și X_2 reprezintă fracțiile molare pentru D și MEC, iar a_k — un parametru ajustabil obținut prin analiza celor mai mici pătrate. Pentru ambele temperaturi, entalpia de exces a sistemului arată curbe simetrice și pozitive, cu H^E_{max}, pentru $T = 288,15$ și 298,15 K, de 103,5 și 98,5 $J \cdot mol^{-1}$, la $X = 0,5$. Valorile pozitive, relativ mici, pentru H^E ar putea fi atribuite faptului că asociațiile de tip A—B au o contribuție mai mică decît cele de tip B—B (MEC—MEC). De fapt, grupa metil, care este responsabilă pentru creșterea sarcinii negative a atomului de oxigen din grupa carbonil, polarizează mai puternic moleculele de MEC, ceea ce face ca interacțiunile de tip B—B să fie mai puternice decît cele de tip A—B. De altfel, și din analiza VLE (echilibrul vapori-lichid) reiese că posibilitatea de autoasociere a dioxolanului este neglijabilă, capacitatea lui de a forma legături de hidrogen este moderată și contribuția lui la entalpia de amestecare este foarte mică.

Comelli, F., Chim. Ind. (Milano), 71, nr. 9, 1989, p. 70.

E.B.

Aplicarea unor metode de analiză de clustere la clasificarea izotermelor de adsorbție de azot. Determinarea suprafeței specifice după relația BET cît și stabilirea repartiției porilor din izoterma de adsorbție de azot au rol important la evaluarea unor catalizatori eterogeni. În plus, forma izotermelor permite tragerea unor concluzii cu privire la mediul generator de pori. Folosirea izotermelor stabilite experimental la curbele-model determinate cu ajutorul metodelor convenționale s-a dovedit, însă, foarte nesigură în practică. De aceea, în articol se prezintă aplicarea unor procedee de analiză de clustere și posibilitățile de clasificare după criterii obiective în vederea ridicării calității valorificării. Testările au fost efectuate pe γ-Al_2O_3 ca atare, modificat cu fluor, modificat cu bor, în amestec cu zeolit HY, precum și pe silicagel. S-au aplicat două metode de analiză de clustere — clasificarea cu vertori principali și „average linkage" — la folosirea izotermelor de adsorbție de azot în cazul probelor de alumină și silice în vederea stabilirii curbelor-model. Din analiza de clustere rezultă că modificarea cu fluor, respectiv cu zeolit HY, a aluminei nu influențează structura poroasă a corpului solid, în timp ce modificarea cu bor conduce la o schimbare a formei porilor. Forma „ink-bottle" este caracteristică porilor la silicagel. Ambele procedee de analiză de clustere conduc la rezultate comparabile și relativ concludente și permit, deci, aceleași clasificări.

ENGELS, S., LAUSCH, H. și MEINERS, H.-W., Chem. Tech. (Leipzig) 41, nr. 10, 1989, p. 441.

E.B.

Adsorbția la interfața apă/aer și formarea de micele la un amestec format din bromură de decilamoniu și clorură de decilamoniu. Într-un studiu precedent, autorii au investigat filmul adsorbit și micelele unui amestec format din clorură de dodecilamoniu (DAC) și clorură de decilamoniu (DeAC), prin măsurarea tensiunii superficiale a soluției apoase și au constatat că diferența între ionii de agent tensioactiv produce un efect considerabil asupra adsorbției și formării de micele. În prezentul articol sînt arătate studiile efectuate asupra unui amestec de clorură și bromură de decilamoniu (DeAB—DeAC). Tensiunea superficială a soluției apoase a celor doi agenți tensioactivi în amestec a fost urmărită în funcție de molalitatea totală și compoziția agenților tensioactivi, la 298,15 K și presiune atmosferică. Cu ajutorul unor ecuații termodinamice, au fost evaluate compoziția filmului adsorbit și a micelei mixte. S-a putut stabili că atît filmul adsorbit cît și micela sînt bogate în DeAB, care este un agent tensioactiv mai activ decît DeAC, și că moleculele celor doi agenți tensioactivi sînt amestecate ideal atît în film cît și în micelă. Din compararea compozițiilor sistemelor DeAB—DeAC și DAC—DeAC, la concentrația micelară critică (cmc), s-a constatat o diferență de compoziție, care este atribuită diferenței la cmc și la valorile tensiunilor superficiale ale agenților tensioactivi puri.

MATSUKI, H., ANDO, N., ARATONO, M. și MOTOMURA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 8, 1989, p. 2 507.

E.B.

Adsorbția ionilor dicarboxilici pe electrod de aur policristalin din soluții de tărie cationică constantă. Lucrarea prezintă un studiu asupra adsorbției specifice a anionilor succinat și maleat pe un electrod de aur policristalin din soluții de tărie cationică constantă, prin măsurători de capacitate diferențială și de potențial. Se poate descrie adsorbția prin intermediul unei izoterme viriale; s-au determinat parametrii fundamentali ai acestei izoterme. O parte din rezultate s-au putut interpreta cu ajutorul rezultatelor obținute pentru adsorbția anionilor dicarboxilat pe suprafețe de aur (210) și (311).

DUTKIEWICZ, E. și SKOLUDA, P., Can. J. Chem., 67, nr. 9, 1989, p. 1 411.

T.S.

Adiția metanolului la izobutenă în fază de vapori, pe o rășină macroporoasă. Un studiu cinetic. S-a studiat cinetica reacției reversibile de obținere a eterului metil-terț.-butilic prin adiția metanolului la izobutenă, în fază de vapori, la presiune atmosferică și temperatura 41—61,5°C, într-un microreactor tubular continuu cu strat fix de rășină schimbătoare de ioni sulfonică macroporoasă Amberlyst 15 folosită drept catalizator. Pe baza datelor experimentale s-au propus 15 variante de mecanism de reacție cu ecuațiile cinetice corespunzătoare. Datele privind viteza de reacție demonstrează că metanolul inhibă reacția în timp ce izobutena o favori-

zează. S-a găsit că dintre cele 15 ecuaţii menţionate, cel mai bine se respectă ecuaţia Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, care corespunde unui mecanism de reacţie în care etapa determinantă de viteză este reacţia metanolului adsorbit molecular la un singur centru cu izobutena adsorbită la două centre active ale catalizatorului. Se acordă o atenţie deosebită reacţiei inverse — de descompunere — a eterului metil-terţ.-butilic datorită importanţei practice pe care o prezintă aceasta.

TEJERO, J., CUNILL, F. şi IZQUIERDO, J. F., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 9, 1989, p. 1 269.

I.A.

Cataliza cu ioni metalici a reacţiei dintre difenilfosfinat de *p*-nitrofenil şi etoxid. Făcînd apel la tehnici spectroscopice, s-a studiat efectul unui eter-coroană macrociclic şi a agenţilor complexanţi de tip criptand asupra vitezei reacţiei de deplasare nucleofilă a difenilfosfinatului de *p*-nitrofenil, prin enolaţi de metal alcalin, în etanol, la 25°C. Pentru reacţiile care implică enolaţi de potasiu, de sodiu şi de litiu, constantele de viteză observate cresc în ordinea următoare: KOEt < < NaOEt < LiOEt. Eterii-coroană şi agenţii complexanţi de tip cation criptand au un efect întîrzietor asupra vitezei de reacţie. În experienţele complementare, ionii de metal alcalin au fost adăugaţi la aceste sisteme de reacţie sub formă de săruri nereactive, cauzînd o creştere a vitezei de reacţie. S-au analizat datele cinetice pentru a evalua coeficţienii de viteză datoraţi ionilor enolat liberi şi perechilor de ioni metal-enolat. S-a discutat rolul posibil al cationilor metalici în funcţie de stabilitatea stării fundamentale şi a stării de tranziţie. Se pare că aceasta este prima publicaţie în legătură cu cataliza cu cationi metalici a reacţiilor de deplasare nucleofilă la nivelul centrelor fosforil.

DUNN, E. J. şi BUNCEL, E., Can. J. Chem., 67, nr. 9, 1989, p. 1 440.

T.S.

Studiul efectului îmbătrînirii asupra activităţii catalitice a sistemelor bimetalice. S-a studiat reacţia de hidroconversie a *m*-xilenului, în prezenţa unor catalizatori Pd-Th, Pd-Ni, Pt-Th şi Pt-Ni pe suport de mordenit, cu un raport Si/Al de 10:1. Reactorul are un sistem de curgere prin start fix şi este operat la o temperatură de 430°C şi timp de contact de 1,5 s, la presiune atmosferică. S-a utilizat hidrogenul ca purtător. Catalizatorul folosit în acest studiu prezintă activitate ridicată în reacţia de izomerizare, care este considerată ca reacţie principală, comparativ cu activităţile în reacţiile de disproporţionare şi dezalchilare. Catalizatorii au o stabilitate catalitică ridicată în timp, cu excepţia catalizatorului Pd-Th/HM 10.

KENAWI, F. I. şi EL-MORSI, A. K., Hung. J. Ind. Chem., 16, nr. 3, 1988, p. 273.

T.S.

Oxigenarea catalitică a benzenului. Design-ul catalizatorului şi performanţa acestuia. Se discută natura şi performanţa unui nou catalizator pentru producţia, într-o singură etapă, a fenolului din benzen. Catalizatorul solid propus în acest studiu are la bază sulfat de cupru(II) şi o cantitate catalitică de clorură de paladiu, pe un suport de silice. El operează în benzen pur, în condiţii ambiante, prin alimentare de hidrogen şi oxigen gazoşi. În reacţie, paladiul mediază transferul de electron de la hidrogen la ionul de cupru(II): ionul de cupru(I) rezultat activează dihidrogenul pentru producerea fenolului. Produsul principal al reacţiei poate fi schimbat de la fenol la *p*-benzochinonă, dacă se fac modificări la condiţiile de reacţie. Reacţia de oxidare poate fi influenţată de diverşi factori: alimentarea concomitentă sau alternativă cu oxigen şi hidrogen, influenţa asupra randamentului în produs final, a timpului de oxidare, a compoziţiei catalizatorului (raportul molar SiO_2:$CuSO_4$:$PdCl_2$), a naturii contraionului din sarea de cupru folosită, a presiunii de oxigen etc.

KUNAI, A., WANI, T., UEHARA, Y., IWASAKI, F., KURODA, Y. ITO S. şi SASAKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 8, 1989, p. 2 613.

E.B.

Investigarea reacţiilor cu transfer interfazic catalizate de po (etilenglicol) pe suporturi din polistiren macroporos. Se descrie prepararea catalizatorilor pentru reacţii ce decurg în condiţii de transfer interfazic, prin grefarea poli(etilenglicolului) (PEG) cu masă moleculară de 200—600, pe polistiren clormetilat cu gradul de substituţie în ciclu 30%, în prezenţă de NaH. S-au obţinut catalizatori macroporoşi care au fost folosiţi pentru reacţii de esterificare, eterificare şi alchilare, comparativ cu catalizatorii depuşi pe răşini microporoase. Spre deosebire de catalizatorii de transfer interfazic clasici ca sărurile cuaternare de amoniu sau fosfoniu, în cazul PEG suporturile macroporoase dau rezultate mai bune decît cele microporoase. S-a cercetat influenţa solventului asupra activităţii catalizatorilor discutaţi şi posibilităţile de reutilizare a acestora.

SHAN, Y., KANG, R. şi LI, W., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 9, 1989, p. 1 289.

I.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea concentraţiilor foarte mici de substanţe reziduale cu masă moleculară mică din mostre de materiale macromoleculare, ape reziduale şi aer prin cromatografie de gaze capilară. Într-o serie de probe gazoase (aer), lichide (ape reziduale şi dispersii de poliacrilat) şi de polimeri solizi, printre care, de ex., fire din poliesteri pentru chirurgie, s-au determinat concentraţii foarte mici, de ordinul 10^{-3}—10^{-6}%, de impurităţi obişnuite, adesea toxice, cum ar fi, de ex., monomerii, în primul rînd stirenul, epiclorhidrina, acrilaţii şi metacrilaţii, solvenţii ca, de ex., toluenul, xilenul, esterii acetici şi unii aditivi, cu ajutorul cromatografiei de gaze capilare. Se prezintă schema dispozitivelor de lucru. Sînt redate comparativ cromatogramele obţinute la determinarea într-o probă de răşină epoxi a epiclorhidrinei, toluenului şi xilenului cu ajutorul unei coloane cromatografice de gaze convenţionale umplute cu Chromosorb şi a unei coloane capilare de 25 m × 0,2 mm, din cuarţ. Se recomandă combinarea în scopul discutat a cromatografiei de gaze cu spectroscopie de masă şi în IR cu transformare Fourier.

KASPAR, K., DUSEK, Z., HERRMANN, F., MORAVKOVA, V. şi MATOUSEK, P., Plasty a Kaucuk, 26, nr. 9, 1989, p. 272.

T.A.

Analiza, pe grupe de substanţe, a unor amestecuri complexe de hidrocarburi cu ajutorul cromatografiei de lichide, de înaltă performanţă. II. Distilate petroliere de diferite domenii de fierbere, provenienţe ale ţiţeiului şi prelucrări. Multe procese pentru prelucrarea ţiţeiului (extracţia de parafine, hidrogenarea catalitică, craca ea etc.) au drept scop extragerea, pe grupe, a substanţelor conţinute în distilate, îmbogăţirea în aceste produse, eliminarea lor sau modificarea dirijată a structurii acestora. De aici rezultă necesitatea stabilirii rapide, pe grupe de substanţe, a compoziţiei produselor iniţiale şi finale. Pentru analizarea, pe grupe de substanţe, a unor fracţiuni petroliere de diferite domenii de fierbere, provenienţe ale ţiţeiului şi prelucrări tehnologice, autorii au aplicat metoda cromatografiei de lichide, de înaltă performanţă (HPLC = high-performance liquid chromatographie). Pentru separarea cromatografică a hidrocarburilor saturate, aromaticilor mono- şi biciclice, fluorenelor şi fenantrenelor au fost folosite coloane din silicagel/PEG 6000. S-a constatat că distilatele petroliere din domeniul de fierbere al petrolului şi al carburantului Diesel (cu excepţia gazolinei de vid) pot fi separate net pe grupe de substanţe, pe cînd cele cu domeniul de fierbere peste 360°C manifestă suprapuneri ale zonelor de eluţie, ceea ce reprezintă o limitare pentru aplicarea metodei HPLC. Sînt discutate diferenţele observate la distilate petroliere provenite de la diverse ţiţeiuri (din U.R.S.S., Egipt, Siria), distilate cu diferite domenii de fierbere, produse de hidrogenare de diferite provenienţe şi distilate petroliere tratate microbian.

GEY, M. şi RIIS, V., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 10, 1989, p. 435.

E.B.

Determinarea fluorimetrică selectivă a urmelor de cobalt(II) cu ajutorul sistemului fluoresceină-peroxid de hidrogen-tiron. Autorii au investigat folosirea fluoresceinei (Fl) ca reactiv de fluorescenţă pentru determinarea spectrofotometrică a urmelor de ioni de metale. S-a urmărit reacţia de stingere a fluorescenţei între fluoresceină şi unii din derivaţii ei halogenaţi (2,7−Cl_2Fl, 3'4'5'6'−Cl_4Fl, 2,4,5,7-Cl_4Fl, 2,4,5,7−Br_4Fl şi 2,4,5,7−I_4Fl), în prezenţă de peroxid de hidrogen drept agent oxidant, la 60°C şi diverse valori de *p*H. S-a constatat că reacţia de descompunere a compuşilor (stingerea fluorescenţei) se produce în mediu bazic la aproape toţi compuşii halogenaţi (excepţie: 3,4,5,6−Cl_4Fl), care sînt convertiţi în substanţe nefluorescente, însă intensităţile de fluorescenţă sînt relativ slabe. În continuare a fost studiat efectul de intensificare a unor ioni de metale: Co(II), Fe(III), Mn(II) şi Cu(II), asupra reacţiei de stingere a fluorescenţei la Fl. De asemenea, a fost investigat efectul unor agenţi de oxidare asupra reacţiilor de oxidare şi de descompunere a Fl: hipoclorit de sodiu, peroxid de hidrogen, azotit de sodiu, iodat de potasiu, cloramina B, peroxodisulfat de potasiu etc. În reacţia de descompunere a Fl, intensitatea de fluorescenţă a sistemului Fl − peroxid de hidrogen − cobalt(II) în mediu bazic, este intensificată prin coexistenţa unor activatori ca: tiron, pirocatechină, acid galic etc. Pe baza rezultatelor obţinute s-a stabilit o metodă de determinare a urmelor de cobalt(II). Ea constă în măsurarea intensităţilor relative de fluorescenţă (ΔF) între soluţiile sistemelor Fl-tiron-peroxid de hidrogen şi Fl-tiron-peroxid de hidrogen-cobalt(II), la lungimea de undă de emisie de 510 nm, cu o lungime de undă de excitaţie de 490 nm. Curba de calibrare a cobaltului(II) a fost liniară în domeniul de la 0 la 6 ng cobalt(II)/25 cm^3. Pentru 3 ng cobalt(II)/25 cm^3, coeficientul de variaţie mediu a fost 2,5%. Este discutat mecanismul reacţiei între Fl, peroxid de hidrogen, cobalt(II) şi tiron. Pentru verificarea utilităţii procedurii recomandate, metoda propusă a fost aplicată la determinarea cobaltului în cianocobalamină (vitamina B_{12}, diverse preparate farmaceutice conţinînd vitamina B_{12} etc.

MORI, I., FUJITA, Y., NAKAHASHI, Y., ISUTA, K. şi KATO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 8, 1989, p. 2 536.

E.B.

Determinarea spectrofluorimetrică a substanţei medicamentoase Minoxidil, în preparatele farmaceutice. Se prezintă o metodă de determinare a principiului activ Minoxidil, din comprimate şi soluţii de uz local. Principalele etape implicate în respectiva determinare sînt: obţinerea unei soluţii alcoolice de minoxidil; formarea unui derivat fluorescent prin reacţia cu o soluţie diluată de clorură de dansil în acetonitril. După amestecare soluţia obţinută s-a încălzit la 60°C timp de 1 h. Intensitatea fluorescenţei relative s-a măsurat cu excitaţia şi emisia la 350 şi, respectiv, 535 nm. Metoda propusă de determinare a oxidului de 2,4-diamino-6-piperidin-3-pirimidină (minoxidil), în preparatele farmaceutice, se recomandă pentru simplitatea, acurateţa şi precizia sa.

BRUNO, S., DE LAURENTIS, N., Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 1, 1989, p. 30.

CHIMIE ANORGANICĂ

O nouă metodă de obţinere a oligosilanilor funcţional substituiţi. În cadrul cercetării combinaţiilor organice ale siliciului s-a găsit că di- şi oligosilanii pot fi sintetizaţi prin reacţia triclorsilanului cu esterii sililici ai acidului trifluormetansulfonic, în prezenţă de baze organice. Astfel, prin reacţia $HSiCl_3$ cu $Me_3SiOSO_2CF_3$(I), $Me_2Si(OSO_2CF_3)_2$ sau $(MeClSi-OSO_2CF_3)_2$ în prezenţă de trietilamină (TEA) s-au obţinut disilanul $Cl_3Si-SiMe_3$, trisilanul $Cl_3Si-SiMe_2-SiCl_3$ şi, respectiv, tetrasilanul $Cl_3Si-(SiMeCl)_2-SiCl_3$. S-a constatat că, în aceste condiţii, metildiclorsilanul şi nici trialcoxisilanii nu reacţionează cu I, ceea ce se explică prin aciditatea insuficientă a acestor silani. Explicaţia s-a confirmat prin faptul că, în prezenţa unei baze neionice puternice $(Me_2N)_3P{=}NMe$, din I şi $MeHSiCl_2$ sau $(PhO)_3SiH$ s-au obţinut disilanii corespunzători. Substanţele sintetizate, cu randamente de 61−72%, sînt caracterizate prin puncte de fierbere şi date spectrale RMN.

UHLIG, W. şi TZSCHACH, A., Z. Chem., 29, nr. 9, p. 335.

I.A

Compuşi de coordinare mono(ciclopentadienil)Ti(IV) cu liganzi donori oxigen, azot şi sulf. Se face o trecere în revistă a lucrărilor asupra derivaţilor mono(ciclopentadienil)Ti(IV) cu liganzi donori oxigen, sulf şi azot. Sînt discutate diferite metode de sinteză a halogenurilor de mono(ciclopentadienil) Ti(IV). Un mare număr de compuşi care includ alcoxizi, fenoxizi, organosiloxizi, carboxilaţi, ß-dicetonaţi şi complecşi polinucleari cu legături oxo sînt clasificaţi ca fiind compuşi cu oxigen legat şi sînt citate referinţe pentru sinteze şi date spectrale şi structurale. Compuşii cu sulf ai bromurii de (ciclopentadienil)Ti(IV) sînt sintetizaţi, în principal, din tioalcoxizi de sodiu, disulfuri dialchil/diaril şi săruri de sodiu ale acizilor ditiocarbamici. Sînt prezentate metode de sinteză şi studii spectrale pentru complcşii cu azot, care includ liganzi donori azido, amido, baze Schiff şi liganzi donori micşti azot-oxigen şi azot-sulf. Sînt discutaţi de asemenea, compuşii alchil/aril în care derivaţii cu legături de carbon σ sînt obţinuţi prin utilizarea de alchil/aril-litiu la temperatură scăzută. Este descrisă utilizarea acestor compuşi drept catalizatori pentru oligomerizarea etilenei.

PANDEY, O. P. şi SENGUPTA, S. K., J. Sci. Ind. Res., **48**, nr. 1, 1989. p. 43.

T.S.

Formarea complecşilor argintului cu N-(2-hidroxibenzil)-glicina şi derivaţii ei. În vederea investigării formării şi proprietăţilor unor complecşi ai argintului care ar putea fi de interes pentru industria fotografică, s-au sintetizat N-(2-hidroxibenzil)-glicina (I),N-(2-metoxibenzil)-glicina (II),sarea de sodiu a acidului 3-(carboximetilaminometil)-4-hidroxibenzen-1-sulfonic (III) şi, pentru comparaţie, 2-hidroxibenzilamina (IV) şi 2-metoxibenzilamina (V). Substanţele I, II şi III s-au obţinut prin reducerea bazelor Schiff obţinute in situ din benzaldehide substituite în mod corespunzător şi glicină, cu $NaBH_4$ (I şi II − catalitic) sau prin reacţia Mannich. Pentru caracterizarea proprietăţilor acide ale substanţelor I−V s-au determinat potenţiometric şi fotometric constantele lor stoichiometrice de disociere, pK_S. Valorile lor pentru substanţele I, II şi IV sînt explicate prin formarea unor legături de hidrogen între grupele apropiate de −OH şi $-NH_2^+-$ în aceste substanţe. Formarea de complecşi cu Ag^I începe la *p*H peste 8. S-au determinat *p*H-potenţiometric constantele de stabilitate ale complecşilor I−V cu Ag^I care de asemenea sînt interpretate. Complecşii substanţelor I, II şi III cu Ag^I, 1:1, au fost izolaţi din medii moderat alcaline şi caracterizaţi prin puncte de topire şi analiză elementară. Tipul investigat de iganzi poate fi folosit în industria de materiale fotografice pentru complexarea unor ioni ai altor metale grele nedorite cu care ei formează complecşi considerabil mai stabili decît cei cu argintul.

DIETZE, F., ENGELMANN, H., FISCHER, G. şi HOYER, E., Z. Chem., 29, nr. 9, 1989, p. 332.

I.A.

Influenţa temperaturii asupra extracţiei cu solvent a unor complecşi de zinc şi cadmiu cu 8-chinolinol şi 2-metil-8-chinolinol în 1,1, 2,2-tetracloretan, 1-octanol şi *p*-xilen. În prezentul studiu au fost investigate influenţele temperaturii asupra extracţiei unor complecşi de zinc şi de cadmiu cu 8-chinolinol (HQ) şi 2-metil-8-chinolinol (HR) cu trei tipuri diferite de solvenţi organici: 1,1,2,2-tetracloretan, 1-octanol şi *p*-xilen. În cazul 1,1,2,2-tetracloretanului (TCE), la extracţia complecşilor de metale cu 8-chinolinol, în TCE, în prezenţa unor anioni anorganici, se stabileşte un echilibru de extracţie. O pereche de ioni ai complexului binuclear se disociază, într-un cation complex şi un anion anorganic, în faza organică. Raporturile de distribuţie descresc mult cu creşterea temperaturii. În cazul sistemului de extracţie cu 1-octanol (S), metalul este extras sub formă de aduct la solvent, de ex. $MQ_2 \cdot S_2$. Raporturile de distribuţie nu se modifică la creşterea temperaturii. În cazul sistemului de extracţie cu *p*-xilen, un complex de metal, hidratat, de ex. $MQ_2 \cdot 2H_2O$, precipită şi se depune la interfaţa celor două faze, excepţie făcînd extracţia complexului de zinc cu 2-metil-8-chinolinol. Acest complex de zinc cu 2-metil-8-chinolinol poate fi extras cu TCE şi *p*-xilen sub forma unui complex anhidru, MR_2.

Raportul de distribuţie creşte cu creşterea temperaturii. Pentru confirmarea disocierii complexului binuclear în TCE, au fost efectuate măsurători de conductivitate asupra extractului în TCE.

NAKAYAMA, E., SOHRIN, Y., ISSHIKI, K., KARATANI, H. şi YAMADA, E., Bull. Chem. Soc. Jpn., **62**, nr. 8, 1989, p. 2 512.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţii de substituţie nucleofilă a halogenurilor de alchil folosind noi reactanţi cu hemină pe suport de polimer. Clorura de feri-protoporfirină (hemina) este un tip de derivat tetrapirolic care conţine un larg sistem de electroni π şi manifestă proprietăţi aromatice. Partea de coordinare axială a porfirinei este un cîmp interesant de reacţii în chimia organică. Autorii au sintetizat, prin copolimerizare în suspensie, un nou reactant polimeric format din hemină, divinilbenzen şi 2-metil-5-vinilpiridină. Acest copolimer, sub formă de clorură, a fost agitat, timp de mai multe ore, cu cianură de potasiu, sau azidă de sodiu, sau tiocianat de potasiu, în apă. Răşina tratată, filtrată şi spălată succesiv cu apă, metanol şi acetonă, a fost uscată la 60°C, sub presiune redusă. Reacţiile de substituţie a copolimerului heminic, combinat cu ioni de cianură, azidă şi tiocianat, cu halogenuri de alchili primari, secundari şi terţiari s-au desfăşurat cu randamente satisfăcătoare. Din studiul mecanismului de reacţie se conclude că respectivele reacţii sînt reacţii de substituţie de tip S_N1. Pentru comparaţie, au fost efectuate reacţii de substituţie nucleofilă a R-X cu ionul CN^- adsorbit pe răşini schimbătoare de anioni, anume Amberlite IRA 400 şi Amberlyst A26. Se consideră că, pe cînd în cazul copolimerului heminic tratat cu cianură, nucleofilul este combinat prin interacţiune electrostatică, la copolimerul amberlistic tratat cu cianură, legătura chimică a nucleofilului cu fierul central are proprietăţi atît electrostatice cît şi de coordinaţie. Copolimerul heminic nu este numai un reactant pe suport polimeric, cu capabilitate funcţională, ci poate servi, de asemenea, la separarea produsului din amestecuri care îl conţin. Pentru aceasta, reacţia de substituţie folosind copolimerul heminic este oprită la un randament de 65% şi amestecul de reacţie, care conţine copolimerul, este trecut într-o coloană. După îndepărtarea substratului nereacţionat prin eluare cu benzen, produsul de reacţie este eluat cu eter.

SAITO, K. şi HARADA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 8, 1989, p. 2 562

E.B.

Un complex generat într-un sistem format din agent tensioactiv cationic-aditiv aromatic. Prin microscopie electronică, autorii au identificat recent micele elongate gen beghetă în diferiţi agenţi tensioactivi, cum sînt bromura de hexadeciltrimetilamoniu şi bromura de N-hexadecilpiridiniu, la tratarea acestora cu unii derivaţi aromatici. Soluţiile manifestă înaltă viscoelasticitate şi filabilitate. În studiul prezent, autorii au constatat că şi sistemul format din soluţii apoase de bromură de hexadeciltrimetilamoniu şi *o*-iodofenol (HTAB-OIPh) manifestă o remarcabilă viscoelasticitate. În sedimentul centrifugat de la soluţiile apoase de HTAB-OIPh ei au izolat, după un lung timp de şedere, un produs cristalin. Acest produs manifestă mare viscoelasticitate şi filabilitate, cînd este dizolvat în apă. Din rezultatele analizei elementare pentru C, H şi N, produsul cristalin pare să fie un complex al celor două componente în raport molar 1:1. Din rezultatele analizelor de calorimetrie diferenţială cu baleiaj (DSC) şi de spectroscopie în IR efectuate asupra materialului cristalin şi asupra unui amestec mecanic al celor două componente, în raport echimolecular, reiese că complexul cristalin format manifestă o stabilitate termică scăzută. Din spectrele efectuate se mai poate deduce că interacţiunile dintre grupele aromatică şi cuaternară de amoniu nu sînt foarte puternice ceea ce explică faptul că formarea şi disocierea complexului pot fi induse cu uşurinţă prin căldură. Au fost efectuate analize cu raze X asupra complexului cristalin, care au evidenţiat că structura cristalină este ortorombică *Pnn*2.

HIRATA, H., KANDA, Y. şi SAKAIGUCHI, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62,, nr. 8, 1989, p. 2 461.

E.B.

Oxidarea compuşilor aromatici cu permanganat de potasiu în soluţii apoase de agenţi activi de suprafaţă. Se poate utiliza permanganatul de potasiu în soluţii apoase de agent activ de suprafaţă, pentru a oxida compuşii aromatici la acizii corespunzători. S-a constatat că oxidarea alcoolilor şi aldehidelor aromatice se produce în condiţii moderate, iar cea a alchilbenzenului necesită temperaturi mai ridicate. Datorită randamentelor foarte ridicate şi simplităţii manipulărilor, această metodă de oxidare cu permanganat este deosebit de convenabilă.

JURSIC, B., Can. J. Chem. 67, nr. 9, 1989, p. 1 381.

T.S.

Sinteza şi activitatea hipolipidică a unor noi esteri de glicerină şi 2-0-metilglicerină, cu acizii nicotinic şi 5-fluornicotinic. α-Nicotinoilglicerina, 3, s-a preparat prin tratarea cu acid clorhidric a 1-nicotinoiloxi-2,3-izopropiliden-dioxipropanului, 2, obţinut prin reacţia dintre clorhidratul clorurii de nicotinoil şi 2,3-izopropilidenglicina, 1, în cloroform, în prezenţa piridinei. Printr-o reacţie similară, utilizînd clorhidratul clorurii de 5-fluornicotinoil şi 2,3-izopropilglicerină, s-a obţinut 1-(5-fluornicotinoiloxi)-2,3-izopropiliden-dioxipropanul, 4, care, prin hidroliză ulterioară, a condus la compusul 5, anume α (5-fluornicotinoil)-glicerină, cu o activitate biologică mai mare decît cea a acizilor nicotinic şi 5-fluornicotinic. Dintre ceilalţi compuşi sintetizaţi, o activitate mai mare decît cea a ultimelor două substanţe medicamentoase menţionate a manifestat-o diesterul 12, anume 1,3-bis(5-nicotinoiloxi)-2-metoxipropan, preparat prin tratarea 2-metoxi-1,3-propandiolului, 10, cu clorhidratul clorurii de 5-fluornicotinoil. Toţi compuşii sintetizaţi au fost analizaţi prin spectrele în IR, spectrele RMN, prin cromatografie în strat subţire şi analiză elementară.

DALL'ASTA, L., COMINI, A., BORELLA, F., BERTI ANTONIETTA M. şi COPPI, G., Boll. Chim. Farm., 128, nr. 3, 1989, p. 106.

M.M.

Acid heteroarilalcanoic cu posibilă activitate antiinflamatoare. VII. S-au sintetizat serii de acizi 3-(4H-1,2,4-benzotiadiazin-1,1-dioxid-3-il-amino)-propanoic în vederea studierii posibilei lor activităţi antiinflamatoare şi comparării acestora cu omologi corespunzători sau serii izosterice studiate anterior. De interes deosebit s-a constatat a fi compusul care este nesubstituit în jumătatea de moleculă benzenoidă, manifestînd un efect biologic foarte marcat inhibitor în comparaţie cu cele constatate în cazul altor compuşi din alte serii studiate. S-a urmărit influenţa naturii grupei X (CH_2, S, NH) şi natura, şi poziţia substituenţilor prezenţi în jumătatea benzoidă. S-a înregistrat, în special, influenţa pozitivă a cazului în care X = NH, la seria de compuşi în care $n = 1$. S-a constatat, în plus, că lungirea catenei în tioizosteri a condus la compuşi cu o durată de activitate mărită în mod semnificativ. S-au determinat, de asemenea, anumiţi parametri fizico-chimici (constantele de disociere, coeficienţii de repartiţie) a aminoderivaţilor, în vederea punerii în evidenţă a influenţei acestora asupra manifestării activităţii antiinflamatoare. În privinţa relaţiei între structură şi activitate, s-a precizat că în diferitele serii de compuşi cu formula generală în care $n = 2$, substructura X = NH are un rol predominant în determinarea activităţii.

GAMBERINI, G., CONSTANTINO, C., PARENTI, M., DE SALVIA, M., DI BELLA, M. şi RAFFA. L., Boll. Chim. Farm., 128, nr. 3, 1989, p. 101.

M.M.

Polimeri „transportori". Sinteza unei noi poliasparthidrazide. Avînd în vedere caracteristicile de biodegradabilitate şi lipsa de toxicitate a „transportorilor" macromoleculari, derivaţi de la polisuccinimidă, precum şi a prezenţei de grupe funcţionale în catena laterală, s-a considerat interesant să se realizeze sinteza unei noi poliasparthidrazide prin reacţia polisuccinimidei cu hidrazina. Prezenţa în macromoleculă a grupelor NH_2 în catena laterală permite posibilitatea considerării acestui nou polimer ca „transportor medicamentos". Noul polimer este solubil în apă şi, în plus, prezenţa grupelor NH_2 a permis reacţia cu medicamente conţinînd anumite grupe funcţionale. Reacţia polisuccinimidei cu hidrazida, în condiţiile experimentale indicate, a permis deschiderea ciclului din molecula polisuccinimidei, fapt demonstrat

prin datele analitice ce rezultă în concordanță cu structura noului compus obținut, poliasparthidrazida, și datele obținute prin spectrul în IR. Masa moleculară a polimerului obținut s-a calculat a fi de 23 400, măsurîndu-se viscozitatea intrinsecă relativă a acestuia și avînd în vedere ecuația $[\eta] = 2{,}32 \cdot 10^{3} \cdot M^{0{,}87} = 14{,}7$, referitoare la α,β-poli(2-hidroxietil) DL-aspartamida aplicată și la poliasparthidrazidă în virtutea presupusei analogii de structură în soluție a celor două macromolecule.

GIAMMONA, G., CARLISI, B., PALAZZO, A. și PALAZZO, S., Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 2, 1989, p. 62.

M.M.

Sinteza și proprietățile biologice ale 1-metil-2-[(4-aminofenilsulfonil)] amino-5-nitro-imidazolului. Scopul sintezei a constat în obținerea unei sulfamide conținînd o grupare metronidazolică în vederea includerii în aceeași moleculă a unei activități antimicrobiene față de microorganismele atît aerobe cît și anaerobe. Prin metilarea 1-metil-2-mercaptoimidazolului cu iodura de metil s-a obținut un produs care, cu acid azotic 65% și oxidare în continuare cu 30% apă oxigenată, în acid acetic glacial, a condus la o sulfonă; prin reacția de substituție a acesteia cu *p*-aminobenzensulfonamida s-a ajuns la compusul final, 1-metil-2-[(4-aminofenil) sulfonil]-amino-5-nitroimidazol. S-a constatat, in vitro, că, acesta potrivit ipotezei emise, manifestă, în același timp, activitatea antimicrobiană față de bacteriile atît aerobe cît și anaerobe, dar nu posedă o bună farmacocinetică la administrare orală a subiecți biologici.

BERTOLINI, A., CASTELLI, M., BORELLA, F., DALL'ASTA, L., COMINI, A., ALBERTI, D. și COPPI, G., Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 2, 1989, p. 71.

M.M

INGINERIE CHIMICĂ

Asupra transferului de masă într-un strat fix cu umplutură de particule poroase. Utilizînd un computer analog, este soluționat un sistem de ecuații diferențiale parțiale, care descriu transferul de masă în cazul deplasării unui lichid de spălare prin particulele poroase ale unui strat de umplutură. Este studiată dependența soluției față de numărul Bio. Se încearcă evaluarea domeniului de aplicabilitate a soluției analitice date de Aksel'rud, dependente de numărul Bio. Se arată că acest parametru are un rol important în descrierea matematică a procesului și este luat în considerație cînd soluția aproximativă a lui Aksel'rud este utilizată pentru descrierea transferului de masă în medii poroase.

SAPUNDZHIEV, T., KYUCHOUKOV, G. și HADJIEV, D., Hung. J. Ind. Chem., **16**, nr. 4, 1988, p. 369.

T.S.

Cu privire la cinetica de adsorbție într-un adsorber cu pat fix, de laborator, termostatat cu manta, pe exemplul unor calcule modelare pentru o curbă de străpungere pe sistemul N_2-H_2-zeolit 5AZ. Verificarea curbelor de străpungere pe baza unui model matematic poate contribui la o înțelegere profundă a proceselor dinamice complexe care se desfășoară într-un adsorber cu pat fix. Concomitent, poate crea baza pentru proiectarea, fundamentată teoretic, a unor instalații de adsorbție industriale. În timp ce în adsorbere cu diametre mari domnesc condiții aproape adiabatice, legate cu efecte termice mari, în adsorbere cu diametre mici domnește de obicei transferul radial de căldură prin strat și peretele adsorberului și se prezintă condiții adiabatice. În special în adsorberele de laborator, termostatate cu manta, la concentrații adsorbtive mici, se observă numai reduse efecte termice, astfel încît sînt justificate premizele unor condiții izoterme. În prezenta lucrare se arată, pe baza unor calcule modelare, că, în anumite condiții, chiar într-un adsorber de laborator, termostatat cu manta, nu trebuie neglijată influența bilanțului termic. Modelarea adsorbției în fază gazoasă într-un adsorber de laborator, termostatat, a folosit ca exemplu reprezentativ o curbă de străpungere, stabilită experimental, pentru sistemul N_2-zeolit 5AZ, cu H_2 drept gaz-purtător. Rezultatele au dovedit că această curbă stabilită experimental poate fi verificată exact numai pe baza unui model neizoterm, neadiabatic. Cinetica globală a procesului de adsorbție este determinată în esență de intensitatea transferului radial de căldură prin patul fix.

BUSS, E., KLUGE, G., NAGEL, G. și SCHÖLLNER, R., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 10, 1989, p. 437.

E.B.

Încălzire și răcire — aspecte de inginerie chimică. O parte apreciabilă din costurile de investiții pentru construcția de instalații din industriile frigorifică, alimentară, metalurgică și chimică sînt destinate construcției schimbătoarelor de căldură. Numai în puține cazuri ele reprezintă sub 20% din costurile totale pentru construcția întregii instalații. Deși există o vastă literatură cu privire la bazele teoretice ale transferului de căldură, numai puține cercetări s-au ocupat cu aparatul ca atare, tipul de construcție condiționat de procesul schimbului termic și criteriile pentru alegerea unui anumit tip de aparat. Articolul prezentat caută să contribuie la rezolvarea acestor probleme. Se arată o clasificare a schimbătoarelor de căldură, luîndu-se drept criteriu de clasificare fluidele și tipul construcției. Sînt discutate pe larg schimbătoarele de căldură cu fascicul de țevi, schimbătoarele de căldură în formă de spirală, schimbătoarele de căldură în formă de plăci — care se încadrează în categoria schimbătoarelor de căldură în care nu se produce o modificare de faze — și cîteva tipuri de schimbătoare de căldură pentru scopuri speciale (vaporizatorul Robert, vaporizatoarele cu film urcător și cu film căzător etc.) — din categoria schimbătoarelor de căldură în care se produce o modificare de faze. În final sînt date cîteva criterii pentru alegere și indicații cu privire la dimensionarea schimbătoarelor de căldură.

STEPHAN, K. și SLIPČEVIĆ, B., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 9, 1989, p. 694.

E.B.

Transferul de căldură între un perete și sisteme disperse gaz-solid. Articolul se bazează predominant pe lucrările efectuate în ultimele două decenii în Institutul pentru tehnologie termică al universității Karlsruhe. Sînt discutate următoarele probleme: transferul de căldură de la un perete solid la umpluturi fixe sau amestecate mecanic, cu sau fără coborîre de temperatură; transferul de căldură la răcirea indireactă a unor computere; transferul de căldură de la un perete solid la un strat fluidizat; transferul de căldură la peretele unor tuburi cu umplutură străbătute de un gaz. Discuțiile reprezentate se bazează pe conceptul montării în serie a unei rezistențe de contact și unei rezistențe de penetrație. Rezistența de penetrație poate fi calculată, în cazul paturilor fixe, nestrăbătute sau străbătute de flux, din conductibilitatea electrică efectivă, conform teoriei lui Fourier referitoare la căldură. Pentru umpluturi amestecate mecanic trebuie ținut seamă de eficiența amestecării și de eventuala prezență a unei scăderi de căldură, pe cînd în cazul straturilor fluidizate, penetrarea căldurii nu întîmpină rezistență. Rezistența de contact, în cazul paturilor fixe, amestecate și fluidizate, este egală rezistenței termice a stratului de gaz între perete și prima poziție a particulelor și compensează premiza existenței unei repartizări uniforme a proprietăților termice în strat, care nu este totdeauna valabilă pentru durate scurte de contact. Se discută însemnătatea fizică și calcularea prealabilă a diferitelor rezistențe.

TSOTSAS, E. și MARTIN, H., Chem.-Ing.-Tech., **61**, nr. 9, 1989, p. 677.

E.B.

Principii cu privire la formarea și stabilitatea emulsiilor. Pe baza datelor cunoscute în literatură și a rezultatelor unor cercetări teoretice și experimentale, nepublicate încă, autorii discută în articol studiul actual al cunoștințelor cu privire la principiile obținerii și stabilității emulsiilor. Sînt explicate cîteva noțiuni uzuale în legătură cu emulsii, cum sînt tipurile de emulsii și agenții auxiliari necesari obținerii și stabilității emulsiilor. În legătură cu obținerea emulsiilor sînt explicate procesele care au loc la emulsionare și sînt prezentate mașinile de emulsionare: agitatoare, sisteme rotor-stator, omogenizatoare sub presiune ridicată. În continuare sînt tratate mecanismele care conduc la micșorarea picăturilor în lichidul înconjurător, și anume în cazul ruperii picăturilor

în fluxuri turbulente şi laminare sau prin cavitaţie. Ţinînd seamă că la ruperea picăturilor se formează o nouă interfaţa între faze, care tinde să se acopere cu molecule de emulgator pînă la atingerea unui echilibru dinamic, conform relaţiei pentru izoterma Gibbs, se discută pe larg influenţa cineticii ocupării interfeţei asupra rezultatului emulsionării. Cum în morile coloidale folosite pentru emulsionare, pot apare şi vîrtejuri Taylor, aceştia pot influenţa de asemenea rezultatul emulsionării. În a doua parte a articolului se discută principiile teoretice referitoare la stabilitatea emulsiilor. Deoarece în practică este necesară o stabilitate pentru o anumită perioadă de timp, interesează şi cinetica după care se desfăşoară agregarea, respectiv coalescenţa picăturilor sau sedimentarea. Se discută stabilizarea prin particule solide, prin împiedicare sterică, prin straturi electrice duble, prin vîscozitatea fazei continue şi prin fineţea picăturilor. În final se prezintă o cale posibilă pentru modificarea stării disperse a emulsiilor.

SCHUBERT, H. şi ARMBRUSTER, H., Chem.—Ing.—Tech., **61**, nr. 9, 1989, p. 701.

E.B.

Separarea oxizilor de sulf din gaze de ardere cu ajutorul membranelor. Cu scopul găsirii unor soluţii mai economice de îndepărtare a oxizilor de sulf din gazele de ardere s-a experimentat efectuarea acestei operaţii cu o celulă electrochimică cu membrană ce constă dintr-un electrolit sub formă de săruri topite, imobilizate, şi electrozi poroşi cu difuziune de gaze confecţionaţi dintr-o ceramică cu structură de peroskit, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$. Pentru studiu s-a folosit un gaz de ardere simulat ce conţine 0,3% SO_2, care se oxidează electrochimic la SO_3 şi se separă sub această formă. S-a găsit că etapa de oxidare este etapa determinantă de viteză a procesului de separare a SO_2. La fiecare celulă se aplică o tensiune mică de circa 0,5 V. În aceste condiţii s-a realizat un grad de îndepărtare a SO_2 de peste 99%, la un randament de curent de aproape 100%. Printr-un calcul economic preliminar s-a apreciat că, în cazul unei termocentrale de 500 MW, care foloseşte un cărbune cu un conţinut de 3,5% sulf, prin aplicarea procedeului cercetat pentru purificarea gazelor de ardere, investiţia ar fi de circa 3 ori mai mică, iar costul de operare de circa 25 ori mai mic decît pentru un procedeu convenţional de desulfurare.

FRANKE, M. şi WINNICK, J., Ind. Eng. Chem. Res., **28**, nr. 9, 1989, p. 1 352.

I.A.

Criterii pentru alegerea prealabilă a materialului filtrant şi auxiliarelor de filtrare. Ca producător al diverselor aparate şi instalaţii de filtrare, VEB Chemieanlagenbau Stassfurt (CAS) are o secţie în care se proiectează şi se optimizează aparate de filtrare pentru separări solid-lichid pentru cele mai variate scopuri din domeniile industriei chimice, unele domenii ale industriei alimentare şi la purificarea apelor industriale. Pe lîngă permeabilitatea pentru aer şi apă, sînt discutaţi, drept criterii pentru alegerea materialului filtrant şi a auxiliarilor de filtrare, diverşi parametri specifici, ca: întinderea uscată şi umedă, stabilitatea faţă de temperatură şi agenţi chimici, parametrii de tehnologie textilă etc. Pentru discuţii s-a apelat şi la date conţinute în cataloage. Se conclude, însă, că pentru o decizie finală cu privire la alegerea optimă a materialului filtrant şi auxiliarelor de filtrare sînt inevitabile testări cu mediul care trebuie filtrat.

FÜTTERER, R., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 10, 1989, p. 426.

E.B.

Combinarea unui îngroşător cu un filtru sub presiune, cu funcţionare continuă, în vederea îmbunătăţirii unor procese de separare solid/lichid. După discutarea conceptelor fundamentale cu privire la combinarea procedeelor propusă în vederea realizării unei îmbunătăţiri a proceselor de separare solid/lichid, se arată influenţa concentraţiei suspensiilor asupra formării şi deshidratării turtelor de filtrare, în condiţii ideale. În continuare sînt discutate posibilele devieri ale rezultatelor obţinute la filtrări, de la comportarea ideală, şi influenţarea procesului de către acestea, cum sînt: influenţele concentraţiei asupra dispoziţiei particulelor în suspensie şi în turta de filtrare, precum şi asupra stratului-limită între turtă şi mediul de filtrare, influenţa, dependentă d concentraţie, a unor separări produse în suspensie asupra structurii şi formării turtelor, influenţa unei structuri neomogene a turtelor asupra comportării la deshidratare a acestora precum şi asupra trecerii gazului generat la deshidratare. Trecîndu-se la condiţii industriale, sînt arătate consecinţele unei îngroşări prealabile ale suspensiilor pe exemplul unui filtru-tambur. Sînt discutate condiţiile necesare pentru obţinerea unor rezultate satisfăcătoare. Pe baza rezultatelor obţinute la filtrarea convenţională, se arată că propusa combinaţie de aparate este deosebit de eficientă atunci cînd se înlătură complet, cu ajutorul unui nou procedeu, trecerea gazului generat la deshidratare. Eficace s-a dovedit în acest caz folosirea unor membrane din masă plastică de mare permeabilitate. În final este schiţată o aparatură posibilă, formată prin combinarea aparatelor menţionate, în vederea realizării procedeului descris.

ANLAUF, H., Chem.—Ing.—Tech., **61**, nr. 9, 1989, p. 686.

E.B.

Un generator de aerosoli, simplu, pentru cercetări de laborator cu privire la comportarea la separare a unor aerosoli. Deşi fenomenele fizice şi fizico-chimice care apar în sisteme de particule (aerosoli) sînt obiectul unor intensive cercetări ştiinţifice, descrierea exactă a proceselor care conduc la separarea particulelor în suspensie este posibilă numai în cazuri rare. Din această cauză, eficienţa celor mai multe separatoare de aerosoli poate fi calculată pe cale teoretică numai în mod insuficient. De aici rezultă necesitatea de a evalua eficienţa şi limitările fiecărei variante, nouă sau modificată, de aparatură pentru cercetări experimentale, o premiză esenţială fiind în acest caz existenţa unor aerosoli adecvaţi pentru testări, respectiv a unor aerosoli-model. Pentru prepararea unor aerosoli uscaţi, cele mai adecvate sînt procedeele care se bazează pe vaporizarea unor solide, urmată de condensare. Una din metodele care se bazează pe acest principiu este vaporizarea prin descărcarea electrică prin scîntei. Caracteristici ale acestei vaporizări sînt o bună stabilitate în timp şi o cantitate relativ redusă de solid întrodus în faza gazoasă. Generatorul de aerosoli bazat pe acest principiu conţine două componente principale: un dispozitiv de excitare şi o cameră pentru scîntei. Drept dispozitiv de excitare s-a folosit un generator de scîntei la tensiune înaltă cu dirijare sincronizată, mecanică, a pătrunderii de scîntei, care permite potrivirea capacităţii (0,5—24 nF), a inductivităţii (0,02—5,0 mH) şi a tensiunii secundare a transformatorului (8,0—12,0 kV_{ef}). Camera pentru scîntei conţine electrozi din metal (Al, Cu, Ni); drept gaz purtător se foloseşte argon sau un amestec de argon-oxigen. Au fost efectuate experimentări cu privire la stabilitatea în timp a producerii de aerosoli, la repartiţia după mărime a particulelor şi la cantitatea de solid dispersat în faza gazoasă. Rezultatele obţinute au arătat că generatorul de aerosoli, care lucrează după principiul descărcării prin scîntei la tensiune ridicată, este de construcţie relativ simplă şi permite obţinerea unor sisteme-model de aerosoli, care, între altele, pot fi folosite la verificarea unor procedee de luare de probe în analitica mediului înconjurător.

SCHARF, H. şi MATSCHAT, R., Chem. Tech. (Leipzig), **41**, nr. 10, 1989 p. 431.

E.B.

Îndepărtarea sării din apă printr-un schimb ionic continuu cu regenerare termică. S-a studiat un procedeu continuu de desalifiere a apei cu răşini schimbătoare de ioni amfotere, regenerabile termic. Se prezintă schema instalaţiei de laborator folosite pentru cercetarea parametrilor. Ea prevede o coloană „rece", în care faza solidă de răşină granulată se încarcă cu sare, şi o coloană „caldă", în care are loc regenerarea răşinii cu punerea în libertate a sării. În amîndouă coloanele granulele de răşină se deplasează de sus în jos prin greutate proprie, în contracurent cu faza lichidă. Eficacitatea separării sării creşte cu ridicarea temperaturii. S-a constatat că separarea este mai bună în cazul debitelor, respectiv vitezelor de curgere a lichidului prin coloana „rece" mai scăzute; astfel un strat fix în mişcare descendentă a fost mai eficace decît un strat fluidizat, ceea ce a sugerat că

procesul este limitat prin transferul de masă prin schimb ionic. Procesul trebuie condus la *p*H-ul la care schimbul ionic pentru rășina dată este optim. În condițiile studiului efectuat rășina Amberlite XD-2 a dat rezultate mai bune decît Amberlite XD-5. Procesul studiat prezintă posibilități potențiale de economie de energie la purificarea apei.

HSU, T.-B. și PIGFORD, R. L., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 9, 1989, p. 1 345.

I.A.

Îmbogățirea ionilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase din amestecuri apoase binare prin schimb ionic termic. S-a studiat separarea cationilor $Ca^{2+}-K^{+}$ pe o rășină schimbătoare de ioni puternic acidă (Varion-KSM) macroporoasă, în prezența unui anion clorură, în agent apos, pe o instalație de laborator complet automatizată. S-au analizat efectele celor mai importante variabile operaționale (concentrația totală a soluției de separat, compoziția inițială, debitul volumetric pe un semiciclu, viteza de curgere și lungimea încărcăturii coloanei schimbătoare de ioni) asupra separării componentelor. S-a determinat un factor de separare de 10^4-10^5 pentru componentele individuale, după 20–30 cicluri, cu selectarea adecvată a variabilelor operaționale.

SZANYA, T., HANAK, L., MOHILLA, R. și SZOLCSANYI, P., Hung. J. Ind. Chem., 16, nr. 3, 1988, 261.

T.S.

Dezvoltarea și testarea unui reactor cu două axe pentru efectuarea unei policondensări în topitură. Pentru fabricarea politereftalatului de butilenă trebuie proiectat un polireactor care să lucreze și în cazul unor mase moleculare mai mari și, prin aceasta, în domeniul unor vîscozități ale topiturii mai mari. Poliesterificarea esterilor tereftalici este o reacție de echilibru, astfel încît, pentru realizarea unor mari randamente spațiu-timp, produsele volatile ale reacției – cum este 1,4-butandiolul – trebuie îndepărtate foarte repede. Pentru aceasta se aplică uzual un vid cu ordinul de mărime pînă la 0,1 kPa. La dimensionarea policondensatorului, condițiile procesului trebuie stabilite astfel încît să permită o mare viteză de reacție. Testările efectuate într-o secție-model, la scară pilot, au relevat că transferul de masă al diolului din topitură este determinat de interfața bulelor formate în regimul de topitură. Cu ajutorul unor metode hidrodinamice au fost stabiliți numărul de etape echivalente ale agitării, puterea agitatorului și interfața dintre topitură și spațiul de gaz. Cu ajutorul unui model de transfer de masă policondensare-termoliză, în combinație cu un model celular al desfășurării policondensare-timp, a fost calculat un reactor industrial cu funcționare continuă. Drept parametru pentru caracterizarea transferului de masă s-a folosit o interfață de faze, specifică pe volum, de 4 cm^2/cm^3. Se presupune că și reactorul industrial lucrează în regim de spumă, ale cărui condiții tehnologice și hidrodinamice sînt cunoscute în urma cercetărilor efectuate.

MÜHLHAUS, C., KURILOV, S. V., RAFLER, G., ȘURBA, A. M., STEIN, K., SVITKA, N. I., SYČEV, G. M. și VERS. UMER, H., Chem. Tech. (Leipzig), 41, nr. 10, 1989, p. 423.

E.B.

Difuziunea prin pori în sinteza amoniacului. Este prezentată o nouă metodă pentru calcularea factorului de eficiență în sinteza amoniacului. Este derivată o formulă asimptotică din modelul de difuziune prin pori, utilizînd diverse condiții și este obținută o soluție analitică pentru calcularea factorului de eficiență. Distorsiunea cauzată de nerespectarea condițiilor este compensată prin utilizarea unui coeficient de distorsiune. Astfel, factorul de eficiență este obținut ca un multiplu al coeficientului calculat analitic și coeficientului de distorsiune. Coeficientul de distorsiune este o funcție fenomenologică a cantităților adimensionale relative la suprafața particulelor de catalizator. Ca rezultat al acestui mod de abordare, viteza de reacție în sinteza amoniacului poate fi obținută fără soluția modelului de difuziune prin pori, simplificînd astfel foarte mult calculele pentru proiectarea reactorului.

SZEIFERT, F., ARVA, P., NAGY, D. și BERTY, J. M., Hung. J. Ind. Chem., 16, 1988, nr. 3, p. 287.

T.S.

Reacții mecano-chimice în sistemul $MgO-SiO_2-H_2O$. S-a studiat rolul activității mecanice și al apei condensate, reținute în capilare, în procesul chimic care apare în timpul tratamentului termic al sistemului $MgO-SiO_2$. Pentru experiențe s-au utilizat silicagel pur și oxid de magneziu chimic pur, în raport molar 1:1. Apa din sistem a fost reținută, în parte, de silicagel și, de asemenea, prin adsorbție din aer saturat cu vapori de apă în diferite proporții. Activitatea mecano-chimică a fost efectuată prin măcinarea într-o moară circulară. S-a studiat echilibrul adsorbției de vapori al produselor, s-au făcut măsurători de conductivitate specifică și analize termo-analitice și de raze X pe probe încălzite. S-a constatat că în sistemul $MgO-SiO_2-H_2O$ au loc trei importante modificări ale structurii cristaline: 1) descreșterea dimensiunilor cristalitelor, 2) deformarea rețelei cristaline și 3) amorfozarea materialului. Pe baza acestor modificări ale structurii pot fi explicate modificările reactivității chimice.

JUHASZ, A. Z. și PATKAI-HORVATH, M., Hung. J. Ind. Chem., 16, nr. 4, 1988, p. 439.

T.S.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Piroliza biomasei. O atenție mărită a fost acordată în ultimii ani pirolizei biomasei. În primul plan al interesului stau obținerea unor materii prime (uleiuri și gaze) și dezafectarea nămolurilor de decantare provenite de la purificarea apelor reziduale pe cale biologică. Deși, prin piroliză, biomasa nu este valorificată în întregime, ținînd seamă că rămîne un reziduu cocsos care include diferite componente (metale grele), piroliza biomasei prezintă, în comparație cu alte procedee termice (arderea sau gazificarea), anumite avantaje: menținerea structurii hidrocarburilor, obținerea unor gaze cu o mare putere calorifică, obținerea unor gudroane și uleiuri valorificabile, realizarea unui cărbune activ de calitate, includerea substanțelor dăunătoare în matricea de carbon a cocsului de piroliză, reducerea volumului de reziduu etc. Sînt arătate diferitele clase de procedee de piroliză, deosebite în funcție de condițiile de reacție, și sînt discutate diverse procedee de piroliză (cu reactoare în formă de furnale, cu reactoare în formă de tuburi și procedee în strat fluidizat în această din urmă clasă intrînd procedeul Waterloo și procedeul Hamburg). Se consideră că, pînă în prezent, procedeele de piroliză nu prezintă avantaje economice, cu excepția obținerii cărbunelui activ. Situația se schimbă atunci cînd pe prim plan se urmărește dezafectarea biomasei. Astfel, piroliza nămolurilor de decantare are bune perspective să devină un procedeu termic alternativ, ținînd seama că prin piroliză se realizează o mare reducere de volum a nămolurilor și obținerea unor gaze cu mare putere calorifică și a unor uleiuri valorificabile. În plus, prin includerea solidă a metalelor grele în reziduul de piroliză, acesta poate fi depozitat fără probleme.

KAMINSKY, W., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 10, 1989, p. 775.

E.B.

Rășini epoxi modificate obținute din fracțiunea fenolică a gudronului de cărbune. S-a preparat o rășină epoxi cu masă moleculară scăzută din fracțiunea fenolică a gudronului de cărbune. S-au utilizat ca agenți de întărire diferite amine, rășini fenol-formaldehidice și uree-formaldehidice. S-au studiat proprietățile mecanice și termice ale rășinilor de turnare. Rezultatele indică faptul că sistemul care conține dietanolamină și rășină uree-formaldehidică este caracterizat printr-o duritate foarte bună, iar rășinile întărite cu dietanolamină și rășini fenol-formaldehidice sînt rezistente la temperaturi înalte.

MOTAWIE, A. M., YOUSSIF, M. A. și FAM, S. A., Hung. J. Ind. Chem., 16, nr. 3, 1988, p. 337.

T.S.

Obținerea d-xilozei prin hidroliza acidă a unor materiale vegetale. Componenta hemicelulozică a plantelor hidrolizează în prezența catalizatorilor acizi. S-a studiat cinetica reacției de hidroliză acidă a hemicelulozei. S-au măsurat curbele cinetice ale d-xilozei formate prin hidroliză acidă din diferite materii prime. S-au determinat constantele de viteză ale reacțiilor de hidroliză. S-a elaborat un model

matematic pentru a descrie hidroliza hemicelulozei însoţită de difuziune. Parametrii modelului matematic au fost identificaţi prin metoda de optimizare Nelder-Mead.

SZOKONYA, L., MARTON, G., HAVAS-DENCS, J., KOVACS, M., Hung. J. Ind. Chem., **16**, nr. 4, 1988, p. 511.

T.S.

Folosirea unor componente eterogene în detergenţi. IV. Bentonite modificate în detergenţi lichizi. În vederea îmbunătăţirii proprietăţilor detergenţilor lichizi s-a cercetat influenţa adaosurilor de bentonite cu structuri diferite la agenţi activi de suprafaţă anionici şi neionici. S-a determinat adsorbţia detergenţilor comerciali uzuali la cîteva sorturi de bentonite. S-a găsit că adaosul anumitor bentonite la detergenţi lichizi duce la o micşorare netă a tendinţei de redepunere în intervalul de temperatura de spălare 30—60°C.

BERCOVICI, R. şi KRUSSMANN, H., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **115**, nr. 15, 1989, p. 505.

I.A.

Descompunerea vaporilor de etilenoxid. Desfăşurarea procesului şi măsuri de protecţie. S-a cercetat în laborator comportarea vaporilor de etilenoxid (EO) din punctul de vedere al pericolului de aprindere şi de explozie, la diferite presiuni, temperaturi, energii de aprindere, la diferite stări de turbulenţă şi în aparatură variată. S-a determinat eficacitatea gazelor inerte ca inhibitori de descompunere a EO în funcţie de temperatură şi energia de aprindere, în condiţii apropiate de cele întîlnite în practică. S-a testat cu succes eficienţa măsurilor elaborate pentru inhibarea exploziei, în condiţiile unei descompuneri incipiente a EO. Sînt prezentate rezultatele şi condiţiile în care s-a efectuat cercetarea. Ca măsuri preventive se recomandă inertizarea recipienţilor cu azot prin crearea unei concentraţii corespunzătoare de N_3 în funcţie de condiţii şi adoptarea unor reguli speciale la construcţia instalaţiilor. Pe baza rezultatelor obţinute, autorii consideră că este posibilă efectuarea reacţiei de etoxilare în condiţii de securitate dacă există cunoştinţe tehnice suficiente.

SIWEK, R. şi ROSENBERG, E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **115**, nr. 14, 1989, p. 449.

I. A

Compoziţia şi aplicaţiile acidului izostearic. Acizii graşi monomerici C_{18} se obţin alături de acizii dimerici C_{36} şi trimerici C_{54} la oligomerizarea acizilor graşi naturali catalizată de argilă. Compoziţia amestecului este caracterizată printr-o cromatogramă de gaze. Fracţiunea C_{18} este un amestec de acizi graşi ramificaţi şi neramificaţi, saturaţi şi nesaturaţi. Din acest amestec, după hidrogenare, se poate separa o fază lichidă care reprezintă acidul izostearic (AI) tehnic. Componentele principale ale AI tehnic sînt acizi graşi C_{18} mono- şi poliramificaţi; ramificarea se limitează mai ales la atomii de carbon din mijlocul catenei. În funcţie de materia primă şi gradul de rafinare, în AI tehnic s-au găsit acizii neramificaţi, γ-lactone, acizi graşi ciclici, materiale nesaponificabile şi chiar acizi rezinici ca substanţe secundare. AI are un punct de tulburare scăzut şi o stabilitate termică bună, precum şi rezistenţă bună la oxidare şi ca atare reprezintă o materie primă adecvată pentru produse cosmetice, unsori şi aditivi la materiale plastice. Cu ajutorul cromatografiei de gaze combinată cu spectroscopia de masă şi a spectroscopiei ^{13}C RMN au fost caracterizate două fracţiuni principale izolate din AI comercial.

HAASE, K. D., HEYNEN, A. J. şi LAANE, N. L. M., Fat Sci. Technol. **91**, nr. 9, 1989, p. 350.

I.A.

APE REZIDUALE

Epurarea apelor reziduale cu poliuretani. După cum a arătat experimentarea condusă timp de mai mulţi ani, particule din poliuretani (PUR) macroporoşi reprezintă suporturi bune pentru microorganisme în reactoare de epurare anaerobă de ape reziduale. Cu asemenea suporturi s-a realizat reducerea cu 88—95% a CCO din ape reziduale foarte impure avînd CCO iniţial de 5—25 kg/m³. S-a folosit un reactor cu pat fluidizat cu volumul de 70 l, înălţimea stratului de lichid 2,3 m, diametrul 144 mm, în care s-au introdus 11,7 l (în vrac) particule de PUR. S-au experimentat cîteva moduri de realizare a patului fluidizat şi s-a constatat că rezultate optime se obţin la fluidizare cu ajutorul fluxului de ape. Aceste reactoare au fost cele mai eficiente realizîndu-se în ele o scădere a CCO pînă la 32 kg/m³/zi. Se analizează avantajele şi dezavantajele şi ale altor tipuri de reactoare în legătură cu caracteristicile mediului. Folosirea suporturilor din PUR în pat fluidizat permite reducerea consumului de energie, exploatarea reactoarelor într-un regim stabil, eliminarea eroziunii aparaturii datorită elasticităţii materialului, chiar cînd se lucrează cu recircularea stratului fluidizat. Se recomandă adaosuri de suporturi din PUR în reactoarele existente în vederea măririi eficienţei acestora prin crearea unor condiţii mai bune de dezvoltare a microorganismelor.

WEILAND, P. şi BÜTTGENBACH, L., Chem. Ind., **112**, nr. 10, 1989, p. 22.

I.A

DIVERSE

Biosensorii — sensori pentru biotehnologie? Dirijarea şi reglarea instalaţiilor biotehnologice necesită o determinare rapidă şi sigură a concentraţiilor de substraturi şi produse. În articol se cercetează potenţialul biosensorilor pentru analitica rapidă în biotehnologie. Se prezintă costurile pentru analize în acele domenii în care se pot aplica biosensori. Sînt discutate principiile de funcţionare a biosensorilor naturali şi tehnici şi sînt prezentate cele mai importante tipuri de biosensori cu indicarea domeniilor de aplicare a acestora pînă în prezent. Pentru a putea evalua posibilităţile de aplicare a unor biosensori tehnici, în comparaţie cu alte procedee analitice aplicabile pentru aceleaşi scopuri, trebuie cunoscute diferite proprietăţi ale biosensorilor artificiali: mărimea semnalului, domeniul dinamic de măsurare, durata de răspuns, domeniul de lucru şi stabilitate pe durată lungă, aspecte care sînt discutate pe larg în articol. Se conclude că biosensorii artificiali pot avea avantaje faţă de alte procedee alternative de analiză. Aplicarea judicioasă a biosensorilor necesită, însă, un sistem format dintr-o instalaţie pentru pregătirea probelor şi un biosensor la care elementul de sensor poate fi schimbat cu uşurinţă. În acest sistem, biosensorul, folosit de mai multe ori, trebuie etalonat pe cale automată.

KASCHE, V. şi RENKEN, E., Chem.—Ing.—Tech., **61**, nr. 10, 1989, p. 783.

E.B.

Controlul procesului de granulare: creşterea granulatului. Măsurătorile puterii de consum al amestecurilor, ca o funcţie a lichidului de granulare adăugat, s-a dovedit un instrument operaţional excelent în controlul şi analiza procesului de granulare. Metoda a fost implementată cu succes în producţia farmaceutică, rezultînd o îmbunătăţire a calităţii şi o protejare a operatorilor. În plus, în cadrul scopurilor activităţii de cercetare, măsurarea puterii de consum poate fi utilizată ca un mijloc analitic, de exemplu, pentru investigarea procesului de granulare ca o funcţie a cantităţilor de lichid de granulare adăugat. Însumarea forţelor de legătură ale lichidului implicate în procesul de aglomerare este necesară pentru normalizarea cantităţii de lichid de granulare, adăugat, utilizînd parametrii S_2 şi S_5 ai profilului puterii de consum. Creşterea granulatului într-un malaxor de mare viteză s-a analizat ca o funcţie a cantităţii normalizate π al lichidului de granulare, adăugat. Distribuţiile mărimii particulelor care s-au obţinut au prezentat o proprietate de autoconservare ca o funcţie de π.

LEUENBERGER, H., USTERI, M., IMANIDIS, G. şi WINZAP, S. Boll. Chim. Farm., **128**, nr. 2, 1989, p. 54.

M.M

Sistemul Azur B-EDTA într-o celulă fotogalvanică pentru conversia energiei solare. Pentru conversia energiei solare într-o celulă fotogalvanică a fost folosit un sistem format din Azur B (ca fotosensibilizator), EDTA (ca donor de elec-

troni) şi hidroxid de sodiu (ca reducător). Fotovoltajul generat în celulă a fost 793 mV, iar fotocurentul — 55 μA. S-a studiat influenţa diferiţilor parametri (*p*H, concentraţia în colorant şi în reducător, lungimea parcursului difuziunii, suprafaţa electrodului şi temperatura) asupra curentului la ieşirea din celulă. Voltajul circuitului deschis (V) şi curentul circuitului scurt (i) ale celulei fotogalvanice au fost stabilite cu ajutorul unui *p*H-metru digital, respectiv cu un multimetru. Din studierea curbei curent-potenţial (i-V) s-a observat, că forma ei deviază de la forma ei ideală, rectangulară. A fost determinat un punct pe curba i-V, numit punct de putere, la care produsul dintre voltaj şi curent este maxim. În timp ce celula fotovoltaică nu poate fi folosită în întuneric, celula fotogalvanică (cu sistemul Azur B-EDTA) are şi avantajul de a putea fi folosită şi în întuneric. Pe baza informaţiilor obţinute, se propune un mecanism pentru generarea unui fotocurent în celula fotogalvanică, atît pentru o cameră iluminată, cît şi pentru o cameră întunecată.

AMETA, S. C., GANGOTRI, K. M., BALA, M. şi LODHA, S., Chim. Ital. (Milano), **71**, nr. 9, 1989, p. 72.

E.B.

Utilizarea sistemului Albastru de toluidină—manitol într-o celulă fotogalvanică pentru conversia energiei solare. S-a efectuat un studiu asupra conversiei energiei solare într-o celulă fotogalvanică ce conţine albastru de toluidină ca fotosensibilizator şi manitol ca reducător. Fotocurenţii şi fotopotenţialele generate în această celulă au fost de maximum 70 μA şi respectiv, 900 mV. S-a studiat efectul diferiţilor parametri asupra puterii de ieşire a celulei. Caracteristicile curent-voltaj ale celulei au fost examinate şi s-a propus un mecanism pentru generarea fotocurentului în celula fotogalvanică

AMETA, S. C., AMETA, R., SHARMA, D. şi DUBEY, T. D., Hung. J. Ind. Chem., **15**, nr. 3, p. 245.

T.S.

Spectre în infraroşu ale polipropilenei degradate prin iradiere şi folosirea acesteia în practică. Fiind cunoscut că polipropilena (PP) se degradează sub influenţa radiaţiilor ionizante de energie ridicată, ceea ce duce la înrăutăţirea proprietăţilor fizice şi modificarea structurii chimice, s-au supus iradierii cu ^{60}Co, în doze de 25—100 kGy, mostre de ţesătură din PP produsă în mod curent în Cehoslovacia., de folie şi plasă din PP. Ca urmare a iradierii are loc o degradare oxidativă, care se manifestă prin scăderea rezistenţei mecanice a probelor din PP; modificarea structurii chimice reiese din mărirea intensităţii benzilor de la 1720 şi 3400 cm^{-1} din spectrele în IR ale acestor probe. PP iradiată poate fi folosită pentru confecţionarea învelişurilor pentru răsaduri ale culturilor de cîmp şi a celor forestiere. S-a constatat că aceste învelişuri se descompun în 1—3 ani, nu împiedică creşterea şi dezvoltarea rădăcinilor, nu afectează mediul biologic nefiind fitotoxice. Aceste învelişuri sînt potrivite pentru plantarea manuală sau mecanizată a răsadurilor menţionate.

PROVAZNIKOVA, D. şi BRKLOVA, A., Plasty a Kaucuk, **26**, nr. 9, 1989, p. 257.

T.A.

Influenţa condiţiilor de injectare asupra proprietăţilor unui material compozit pe bază de poliamidă. S-a experimentat în laborator influenţa condiţiilor de injectare, şi anume a temperaturii formei, temperaturii topiturii (T) şi presiunii de injectare (P) asupra proprietăţilor mecanice şi rugozităţii suprafeţei epruvetelor de încercare confecţionate prin injectarea poliamidei 6 cu umplutură din fibre de sticlă scurte. Pentru epruvete cu grosimea peretelui de 2 şi, respectiv, de 4 mm s-a lucrat la T = 240 şi 280°C, respectiv, T =250 şi 280°C; P a fost de 37 şi 74 MPa, respectiv de 52 şi 104 M Pa. Rezultatele obţinute au fost prelucrate statistic. Deşi s-a constatat că modificarea condiţiilor studiate influenţează într-o măsură neînsemnată proprietăţile materialului compozit, se recomandă totuşi ca optimă temperatura formei mai ridicată, cel mai bine de 80°C, presiunea de injectare cît se poate de scăzută, iar temperatura topiturii nu trebuie să depăşească 270°C pentru a evita posibilitatea degradării termice a polimerului.

KREBS, J., Plasty a Kaucuk, **26**, nr. 7, 1989, p. 193.

T.A

Ingineria şi parametrii de calificare în fabricarea tuburilor de sticlă rezistentă. Sticla rezistentă poate fi definită ca o sticlă multicomponentă, pe bază de borosilicaţi de aluminiu ($Al_2O_3—B_2O_3—SiO_2—RO—R_2O$). Este utilizată ca sticlă pentru umpluturi, fiole şi flacoane pentru medicamente. Flacoanele sînt fabricate din tuburi de sticlă, care sînt produse prin procedeul Danner. În lucrare sînt discutaţi factorii care influenţează compoziţia chimică a topiturii de sticlă, parametrii procesului de fabricaţie a tuburilor, fenomenul separării fazelor, descompunerea chimică a materialului sticlos şi viteza de dizolvare a straturilor de sticlă.

KOCSIS, G., Hung. J. Ind. Chem., **16**, nr. 4, 1988, p. 475.

T.S.

Investigarea modificărilor chimice ale seminţelor de floarea soarelui în timpul depozitării. În condiţii de laborator s-a efectuat o cercetare în vederea determinării promotorului principal al autoîncălzirii seminţelor de floarea soarelui în timpul depozitării. Pe parcursul depozitării timp de 60 de zile a două probe de seminţe, cu umiditate de 7,0 şi 14,2%, la temperaturi de 20 şi 44°C, în sistem deschis, în sistem închis şi în atmosferă de CO_2 s-au urmărit modificările chimice ce au avut loc, prin determinarea cifrei de peroxid, a umidităţii şi a conţinutului în acizi graşi liberi. S-a găsit că umiditatea şi temperatura au o influenţă hotărîtoare asupra depozitării seminţelor de floarea soarelui. Conţinutul în produse primare de oxidare creşte rapid în primele zile de depozitare după care creşterea este mai lentă. Modificările hidrolitice ale uleiului din seminţe au loc neîntrerupt chiar la un nivel de umiditate sub cel critic (7%). Procesele chimice ce au loc se încetinesc în atmosferă de CO_2, ele fiind mai pronunţate la umiditate mai ridicată.

TURKULOV, J., VESELINIVIC, S. şi DIMIC, E., Fat Sci. Technol., **91**, nr. 10, 1989, p. 391.

I.A

REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor şef), Victoria Antoniu (secretar principal de redacţie), Magdalena Georgescu (redactor rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.P.P.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 37.65.00, int. 148; cont virament 30.14.1.05.01.
B.N. Română filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

MAGYAR ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania • 10, Republicii Blvd. • P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. • Telex: 11184/11697 Danex-R

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN VORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

E 1446

VG4

-6.90

REVISTA DE CHIMIE

1990 DEC 05

REFERÁLVA

1990 -10- 30

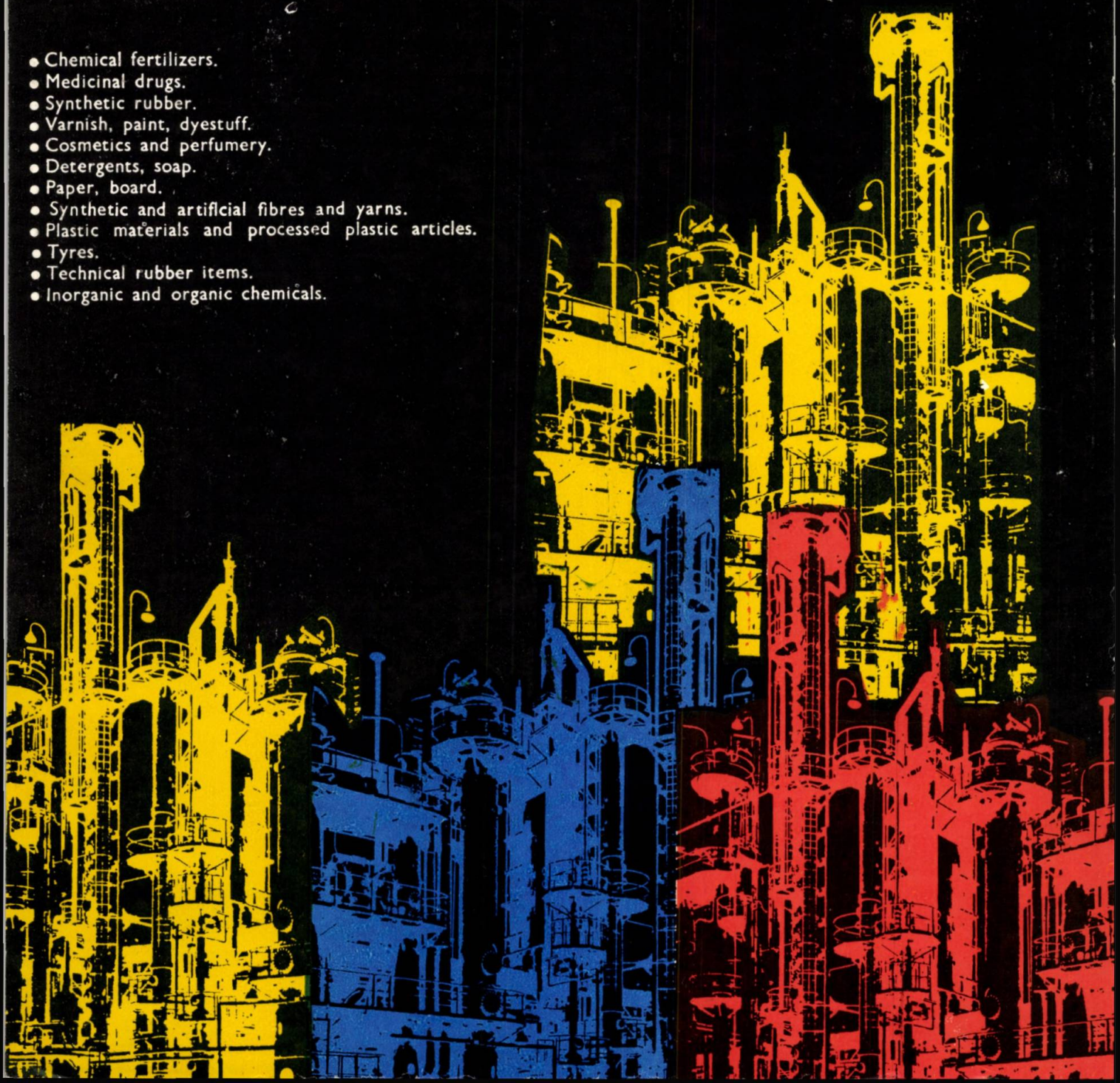
CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

București
România
mai — iunie 1990
vol. 40 — pag. 405 — 536
Chem. Abs.
RCBUAU 41 (5-6)-436-536 (1990)

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 100 markets world-wide!

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and artificial fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



REVISTA DE CHIMIE

București • România

mai 1990
vol. 41, pag. 405 — 536
Chem. Abs.:
RCBUAU 41 (5) 405—536 (1990)

5-6

1990 DEC 0 5

V. V. JINESCU
Principiul energiei critice. V. Aplicații în cazul solicitărilor compuse 409

B. OLTEANU
Probleme actuale în prelucrarea țițeiului. II. Modernizarea instalațiilor și a proceselor tehnologice pentru fabricarea benzinelor, hidrocarburilor aromatice și a produselor distilate 414

R. VLĂDEA și T. SIMANDAN
Reacții în cataliza cu transfer interfazic. I. Utilizarea eterilor poliorietilenici 421

I. SEBE și I. ALEXANDRESCU
Coloranți oxazinici bazici 426

S. PETRESCU
Calculul echilibrului solid—lichid la dizolvarea soluțiilor solide de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ 429

G. MARCU, V. MIRONOV și A. BOTAR
Studiul reacțiilor de formare a unor heteropolianioni complecși având ca ligand criptatul anorganic $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ 434

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU și L. STOICA
Obținerea și studiul structurii polifosfatului catenar tip sare Maddrell 439

D. TITA și Z. SIMON
Tiocianatul bazic de plumb: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. I. Cinetica reacției de deshidratare în condiții neizoterme 443

V. RADCENCO și A. DOBROVICESCU
Analiza comportării reale, optimizate, a instalației criogenice de refrigerare cu o laminare, prin prisma minimizării generării de entropie 448

S. AGACHI și I. DICZIG
Modelarea matematică a procesului de obținere a carburii de calciu. II. Modelarea reactorului 455

V. SOMOGHI
Transferul de căldură la condensarea vaporilor din amestecuri bicomponente vapori—gaze necondensabile 461

M. LAZĂR, I. S. ANCA și Ș. COJOCARU
Proiectarea modulară a utilajelor, conductelor și instalațiilor tehnologice cu ajutorul tehnicii de calcul 469

M. ALECU-CĂLUȘIȚĂ, R. POSTEUCĂ, V. GHEORGHE și R. VLĂSCEANU
Simularea numerică a răspunsului sistemelor de conducte la pulsații de presiune/debit generate de compresoare cu piston 473

G. IJAC, G. CEPOIU, C. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, M. DIACONESCU, G. SAVITESCU și V. MUNCACIU
Posibilități de îmbunătățire a stabilității de funcționare a sistemelor de acționări electrice pentru procese tehnologice continue la perturbații scurte ale tensiunii de alimentare. IV 479

A. PAVEL, M. KULIN și P. ȘTEFĂNESCU
EXAPULMAG — Aparate portative pentru examinarea nedistructivă cu pulberi magnetice a oțelurilor și sudurilor 487

A. F. DĂNEȚ și C. LUCA
Analiza prin injectare în flux. I. Principii și tehnici de lucru 490

T. CONSTANTINESCU, E. POPA E. BARON, C. FĂRĂIANU, și Ș. RĂDULESCU
Procedeu enzimatic ciclic cu enzime solubile pentru obținerea acidului gluconic și a unor derivați ai săi. II. Obținerea acidului gluconic 496

A. C. RĂZUȘ, E. BARTHA, Z. ARVAY, C. CONDEIU, A. I. IANCU și R. CAZACU
Metode de determinare a conținutului de săruri ale acizilor aldonici 503

P. CIORA, L. CORNEA și L. SCHMIDT
Comportarea la coroziune a poliesterilor armați cu fibre de sticlă 507

SCURTE COMUNICĂRI

G. RĂDULESCU, A. SIPOȘ, S. SZABO, V. SIPOȘ, M. I. MOISE și P. SZENTGYORGYI
Obținerea de membrane anionitice eterogene 511

Biotehnologie 521 • Brevete 425, 438, 502, 512, • Documentare 524 • Noutăți pe meridiane 513 • Recenzii 454, 472, 523

CONTENTS

V. V. JINESCU

Critical Energy Principle. V. Applications in Case of Complex Stress 409

B. OLTEANU

Trends in Crude Processing. II. Revamping of Plants and Processes for Gasoline, Aromatic Hydrocarbons and Distillation Products Manufacturing 414

R. VLĂDEA, T. SIMANDAN

Reactions of Phase Transfer Catalysis. I. Utilisation of Polyoxyethylene Ethers 421

I. SEBE, I. ALEXANDRESCU

Basic Oxasinic Dyes 426

S. PETRESCU

Calcultation of Solid-Liquid Balance in the Dissolution of Solid Solutions of the $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ Type 429

G. MARCU, V. MIRONOV, A. BOTAR

Study of Formation Reactions of Complex Heteropolyanions with Inorganic Cryptate $[NaSb_9W_2O_{86}]^{-18}$Ligand 434

C BEJAN, R. CĂTUNEANU, L STOICA

Obtaining and Structural Study of Madchell Salt Type Polyphosphate 439

D. TIȚA, Z. SIMON

Basic Lea Thioacetate: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. I. Kinetics of Dehydration Reaction under Unisothermal Conditions 443

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Analysis of Real, Optimized Behaviour of Cryogenic Refrigeration Equipment with One Laminate by Entropy Generation Minimizing 448

S. AGACHI, I. DICZIG

Mathematical Modelling of Calcium Carbide Manufacturing Process II. Reactor Modelling 455

V. SOMOGHI

Heat Transfer During Vapour Condensation from Di-Component Uncondensable Vapour-Gas Mixtures 461

M. LAZĂR, I. S. ANCA, S. COJOCARU

Modular Design of Equipment, Pipeline and Plants by Computation 469

M. ALECU-CĂLUȘIȚĂ, R. POSTEUCĂ, V. GHEORGHE, R. VLĂSCEANU

Numerical Simulation of Piping System Response to Pressure/Flow Rate Pulsations Generated by Piston Copressors 473

G. IJAC G. CEPOIU, G. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, M. P. DIACONESCU, G. SAVITESCU, V. MUNCACIU

Possibilities of Improving the Functioning Stability of Electric Drive Systems for Continuous Technological Processes at Short Disturbances of Supply Voltage. VI 475

СОДЕРЖАНИЕ

В. В. ЖИНЕСКУ

Принцип критической энергии. V. Применение в случае сложных усилий 409

Б. ОЛТЯНУ

Актуальные вопросы переработки нефти. II. Модернизация установок и технологических процессов на нефтеперегонных заводах для производства бензинов, ароматических углеводородов и дистиллированных продуктов 414

Р. ВЛЭДЯ, Т. СИМАНДАН

Реакции при катализе с межфазным переносом, I. Использование полиоксиэтиленовых эфиров 421

И. СЭБЭ, И. АЛЕКСАНДРЕСКУ

Основные оксазиновые красители 226

С. ПЕТРЕСКУ

Расчет равновесия твердое тело-жидкость при растворении твердых растворов типа $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ 429

Г. МАРКУ, В. МИРОНОВ, А. БОТАР

Изучение реакций образования комплексных гетерополианионов имеющих в качестве лиганда неорганический криптат $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ 434

К. БЕЖАН, Р. КЭТУНЯНУ, Л. СТОЙКА

Получение и изучение строения цепного полифосфата типа соли Мэдчелла 439

Д. ТИЦА, З. СИМОН

Основной тиоцианат свинца: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. I. Кинетика реакции дегидратации в неизотермических условиях 443

В. РАДЧЕНКО, А. ДОБРОВИЧЕСКУ

Анализ реального оптимизированного поведения криогенной холодильной установки с дросселированием, под углом сведения к минимуму генерирования энтропии 448

Ш. АГАКИ, И. ДИЦИГ

Математическое моделирование процесса получения карбида кальция. II. Моделирование реактора 455

В. СОМОГИ

Теплопередача при конденсации паров из неконденсируемых бикомпонентных паро-газовых смесей 461

М. ЛАЗЭР, И. С. АНКА, Ш. КОЖОКАРУ

Модульное проектирование оборудования, трубопроводов и технологических установок при помощи вычислительной техники 469

М. АЛЕКУ-КАЛУШИЦЭ, Р. ПОСТЕУКЭ, В. ГЕОРГЕ, Р. ВЛЭСЧАНУ

Цифровое симулирование ответа систем трубопроводов при пульсациях давления/расхода, порождаемых поршневыми компрессорами 473

Г. ИЖАК, Г. ЧЕПОЮ, Г. МИХЭИЛЕАНУ Д. М. ПОТЛОГ, В. РУГИНЭ М. П. ДИАКОНЕСКУ, Г. САВИТЕСКУ, В. МУНКАЧИУ

Возможности улучшения стабильности функционирования систем электрического задействования для непрерывных технологических процессов при кратковременных нарушениях питающего напряжения. VI 479

A. PAVEL, M. KULIN, P. ŞTEFĂNESCU
EXPULMAG — Portable Instruments for Non-destructive Study of Steels and Welds with Magnetic Powders 487

A. F. DĂNEŢ, C. LUCA
Flow Injection Analysis. I. Working Principle and Methods 490

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU
Cyclic Enzymatic Method for Obtaining of Gluconic Acid and its Derivatives. I. Gluconic Acid Obtaining 496

A. C. RĂZUŞ, E. BARTHA, Z. ARVAY, C. CONDEIU, A. I. IANCU, R. CAZACU
Methods and Determination of Salt Content in Aldonic Acids 503

P. CIORA, L. CORNEA, L. SCHMIDT
Corrosion Behaviour of Glass Fiber Reinforcerd Polyesters 507

BRIEF REPORTS

G. RĂDULESCU, A. ŞIPOŞ, S. SZABO, V. ŞIPOŞ, M. I. MOISE, P. SZENTGYORGYI
Obtaining of Heterogeneous Anionitic Membranes 511

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

A. ПАВЕЛ, М. КУЛИН, П. ШТЕФЭНЕСКУ
EXAPULMAG — Переносные аппараты для неразрушительного обследования при помощи магнитных порошков сталей и сварных швов 487

А. Ф. ДЭНЕЦ, К. ЛУКА
Анализ путём впрыскивания в поток. I. Принципы и техника работы 490

Т. КОНСТАНТИНЕСКУ, Э. БАРОН, К. ФЭРЭЯНУ, Э. ПОПА, С. РЭДУЛЕСКУ
Циклический энзиматический способ с растворимыми ферментами для получения глюконовой кислоты и некоторых её производных. I. Получение глюконовой кислоты 496

А. К. РЭЗУШ, Е. БАРТА, З. АРВАИ, К. КОНДЕЮ, А. И. ЯНКУ, Р. КАЗАКУ
Методы определения содержания солей альдоновых кислот 503

П. ЧИОРА, Л. КОРНЯ, Л. ШМИДТ
Поведение по отношению к коррозии полиэфиров, армированных стекловолокном 507

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. РЭДУЛЕСКУ, А. СИПОШ, С. САБО, В. СИПОШ, М. И. МОИСЕ, П. СЕНТЬОРРЬИ
Получение гетерогенных анионитных мембран 511

Желающие вступить в переписку авторами могут обртиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Caiea Plevnei nr. 139, C.P. 12–202, România

INHALT

V. V. JINESCU
Prinzip der kritischen Energie. V. Anwendungen im Falle der zusammengesetzten Beanspruchungen 409

B. OLTEANU
Gegenwärtige Probleme in der Erdölverarbeitung. II. Modernisierung der Anlagen und der technologischen Verfahren aus den Raffinerien zur Herstellung der Benzine, aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Destillationsprodukte 414

R. VLĂDEA, T. SIMANDAN
Reaktionen bei der Katalyse mit Zwischenphasenübergang I. Anwendung der Polyoxyethylenestere 421

I. SEBE, I. ALEXANDRESCU
Basische Oxasinfarbstoffe 426

S. PETRESCU
Berechnung des Feststoff-Flüssigkeit-Gleichgewichts bei der Lösung der festen Lösungen vom $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ Typ 429

G. MARCU, V. MIRONOV, A. BOTAR
Untersuchung der Bildungsreaktionen einiger Heteropolyanionkomplexverbindungen mit anorganischem $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{-18}$ -Kriptat als Ligand 438

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, L. STOICA
Herstellung und Untersuchung der Struktur von raternarem Polyphosphat vom Madchell-Salztyp 439

SOMMAIRE

V. V. JINESCU
Principe de l'énergie critique. V. Applications au cas des sollicitations composées 409

B. OLTEANU
Problèmes actuels dans le traitement du pétrol. II. Modernisation des installations et des processus technologiques des raffineries pour la fabrication des essences, des hydrocarbures aromatiques et des produits distilés 414

R. VLĂDEA, T. SIMANDAN
Réactions dans la catalyse à transfert interphasique. I. Utilisation des ethers polyoliéthyléniques 421

I. SEBE, I. ALEXANDRESCU
Colorants oxazyniques basiques 426

S. PETRESCU
Calcul de l'équilibre solide-liquide à la dissolution des solutions solides du type $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ 429

G. MARCU, V. MIRONOV, A. BOTAR
Etude des réactions de formation de quelques hétéropolyanions complexes ayant comme ligand le cryptate anorganique $[NaSb_9W_2O_{86}]^{18-}$ 434

C. BEJAN, R. CĂTUNEANU, L. STOICA
Obtention et étude de la structure du polyphosphate caténaire du type sel Madchell 439

D. TIȚA, Z. SIMON

Das basische Bleithyocyanat: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. I. Kinetik der Entwässerungsreaktion in nicht isothermen Bedingungen 443

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Analyse des realen, optimierten Verhaltens der Kriogenanlage zur Kühlung mit einem Walzen, über Ansicht der Verminderung der Entropieereengung 448

S. AGACHI, I. DICZIG

Mathematische Modellierung des Herstellungsprozesses von Kalziumkarbid. II. Modellierung des Reaktors 455

V. SOMOGHI

Wärmeübergang bei der Kondensation des Dampfes von Zweikomponentengemischen Dampf- nicht kondensierbare Gase 461

M. LAZĂR, I. S. ANCA, S. COJOCARU

Modellentwurf der Werkzeuge, Leitungen und technologischen Anlagen mit Hilfe der Rechnungstechnik 469

M. ALECU-CĂLUȘIȚĂ, R. POSTEUCĂ, V. GHEORGHE, R. VLĂSCEANU

Numerische Simulation der Antwort der Röhrysteme bei von Kolbenverdichtern erzeugten Druck-/Umsatzpulsationen 473

G. IJAC, G. CEPOIU, G. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, M. P. DIACONESCU, G. SAVITESCU, V. MUNCACIU

Verbesserungsmöglichkeiten der Betriebsstabilität der elek trischen Antriebssysteme für kontinuierliche technologische Verfahren bei kurzen Schwankungen der Netzspannung. IV 479

A. PAVEL, M. KULIN, P. ȘTEFĂNESCU

EXAPULMAG — Traggeräte zur nicht störenden Prüfung der Stähle und Lötungen mit magnetischen Pulvern 487

A. F. DĂNEȚ, C. LUCA

Analyse durch Stromspritzen. I. Prinzipien und Arbeits technik 490

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU

Zyklisches Enzymverfahren mit löslichen Enzymen zur Her stellung der Glukonsäure und einiger ihrer Derivate. I. Her stellung der Glukonsäure 496

A. C. RĂZUȘ, E. BARTHA, Z. ARVAY, C. CONDEIU, A. I. IANCU, R. CAZACU

Bestimmungsmethoden des Gehalts an Aldonsäuresalzen 503

P. CIORA, L. CORNEA, L. SCHMIDT

Korrosionsverhalten von glasfaserverstärkten Polyestern 507

KURZBERICHTE

G. RĂDULESCU, A. ȘIPOȘ, S. SZABO, V. ȘIPOȘ, M. I. MOISE, P. SZENTGYORGYI

Herstellung von heterogenen Anionitmembranen 511

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

D. TIȚA, Z. SIMON

Thiocéanate basique de plomb: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. I. Cinétique de la réaction de déhydratation en conditions nonisothermes 443

V. RADCENCO, A. DOBROVICESCU

Analyse du comportement réel, optimisé de l'installation cryogénique de réfrigération à un laminage, par la prisme de la génération minime de l'entropie 448

S. AGACHI, I. DICZIG

Modelage mathématique du processus d'obtention de la carbure de calcium. II. Modelage du réacteur 455

V. SOMOGHI

Transfert de chaleur à la condensation des vapeurs des mélanges bicomposants vapeurs-gas noncondensables 461

M. LAZĂR, I. S. ANCA, S. COJOCARU

Etude modulaire des outillages, des conduites et des installations technologiques à l'aide de la technique de calcul 469

M. ALECU-CĂLUȘIȚĂ, R. POSTEUCĂ, V. GHEORGHE, R. VLĂSCEANU

Simulation numerique de la réponse des systèmes de conduites à des pulsations de pressions/débit, générés par compresseurs à piston 473

G. IJAC, G. CEPOIU, G. MIHĂILEANU, D. M. POTLOG, V. RUGINĂ, M. P. DIACONESCU, G. SAVITESCU, V. MUNCACIU

Possibilités d'amélioration de la stabilité de fonctionnement des systèmes des actionnement électriques pour processus technologiques continus à courtes perturbations de la tensions d'alimentation. IV 479

A. PAVEL, M. KULIN, P. ȘTEFĂNESCU

EXAPULMAG — Appareils portatifs pour l'examination nondestructive avec poudres magnétiques des aciers et des soudures 487

A. F. DĂNEȚ, C. LUCA

Analyse par injection en flux. I. Principes et techniques de travail 490

T. CONSTANTINESCU, E. BARON, C. FĂRĂIANU, E. POPA, S. RĂDULESCU

Procédé enzymatique cyclique à enzymes solubles pour l'obtention de l'acide gluconique et de quelques de ses dérivés. I. Obtention de l'acide gluconique 496

A. C. RĂZUȘ, E. BARTHA, Z. ARVAY, C. CONDEIU, A. I. IANCU, R. CAZACU

Méthodes de détermination du contenu en sels des acides aldoniques 503

P. CIORA, L. CORNEA, L. SCHMIDT

Comportement à la corrosion des polyesthers renforcés à fibres de verre 507

BREVES COMMUNICATIONS

G. RĂDULESCU, A. ȘIPOȘ, S. SZABO, V. ȘIPOȘ, M. I. MOISE P. SZENTGYORGYI

Obtention des membranes anionitiques hétérogènes 511

Les personnes désirant de se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

VALERIU V. JINESCU

Principiul energiei critice V. Aplicații în cazul solicitărilor compuse

C.Z.: 533.2:532.12

Se analizează conceptele de solicitare simplă și de solicitare compusă (cu tensiuni normale și tangențiale), stabilindu-se semnificația grupării efective și a grupării critice de sarcini în cazul solicitărilor compuse. Prin aplicarea principiului energiei critice se stabilesc expresiile pentru grupările efective și pentru grupările critice de sarcini în cazul solicitării cu tensiuni normale de întindere (compresiune) și încovoiere și cu tensiuni tangențiale de forfecare și de torsiune. Relațiile sînt deduse pentru materiale cu comportare liniar-elastică, neliniar-elastică și de corp rigid, în cazul solicitărilor: statică, rapidă sau prin șoc.

The concepts of simple and compound loading (normal and tangential stresses), establishing the significance of the effective and critical group of loads in case of compound stresses are analysed. By the application of the critical energy principle the expression for the effective and for the critical groups of loads with normal tensile (compression) and bending stresses and with tangential shear and twist stresses are established. The relations are deduced for materials with linear-elastic, non-linear-elastic and rigid behaviour in case of statical, quick and impact stresses.

Рассматриваются понятия простого усилия и сложного усилия (с нормальными и тангенциальными напряжениями), причем устанавливается значение эффективной группировки и критической группировки нагрузок в случае сложных усилий. Применяя принцип критической энергии устанавливают выражения эффективных и критических группировок нагрузок в случае усилий с нормальными напряжениями растяжения (сжатия) и с тангенциальными изгиба и напряжениями среза и кручения. Соотношения выведены для материалов с линейно-эластичным, нелинейно-эластичным поведением и поведением жесткого тела, в случаях статического, быстрого или шокового усилия.

6. Solicitări simple

La solicitarea cu o singură sarcină (solicitarea simplă), se calculează tensiunea efectivă și tensiunea admisibilă corespunzătoare, după care cele două tensiuni se compară între ele, spre a se stabili dacă starea de solicitare este admisibilă sau nu.

Solicitarea simplă poate determina tensiuni normale σ (produse de forțe normale N) sau σ_i (produse de momente încovoietoare M_i), tensiuni tangențiale τ (produse de forțe tăietoare T) sau τ_t (produse de momente de torsiune M_t).

În general, în cazul solicitărilor simple, starea de tensiuni se consideră admisibilă, dacă:

$$\text{sau:} \quad \left.\begin{array}{ll} \sigma \leqslant \sigma_{ad}; & \sigma_i \leqslant \sigma_{i,\,ad}, \\ \tau \leqslant \tau_{ad}; & \tau_t \leqslant \tau_{t,\,ad}, \end{array}\right\} \tag{92}$$

în care σ_{ad}; $\sigma_{i,\,ad}$ și τ_{ad}; $\tau_{t,\,ad}$ sînt tensiunile normale și, respectiv, tangențiale admisibile. Tensiunile admisibile se calculează în funcție de tipul solicitării (statică sau dinamică) și de unele particularități care deosebesc piesa reală de epruvetele pe care au fost determinate caracteristicile mecanice.

Condiția de admisibilitate a solicitării este diferită la întindere (sau compresiune) și la încovoiere, deoarece caracteristicile mecanice ale unor materiale sînt diferite la aceste tipuri de solicitări* (de exemplu, pentru unele fonte, rezistența de rupere la încovoiere este de două ori mai mare decît rezis-

Nota a IV-a a apărut în Rev. Chim. 40, nr. 8, 1989, p. 667

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Institutul Politehnic – București. Facultatea de Mecanică.

* În sprijinul acestei idei vine și efectul de consolidare (Schutzwirkung).

tența de rupere la tracțiune, iar rezistența de rupere la compresiune este de trei pînă la de cinci ori mai mare decît rezistența de rupere la tracțiune); ca urmare, nu este corectă, în acest caz, sumarea simplă a tensiunilor normale în vederea aplicării unuia dintre primele două criterii înscrise la relațiile (92).

În cazul acțiunii simultane a lui N și M_t, tensiunea normală totală, σ_t, poate fi scrisă ca sumă algebrică a tensiunilor:

$$\sigma_t = \sigma + \sigma_t, \tag{93}$$

numai dacă:

$$\sigma_{ad} = \sigma_{t,\,ad}.$$

La fel, tensiunea tangențială totală, τ_{tt}, poate fi scrisă ca sumă algebrică:

$$\tau_{tt} = \tau + \tau_t, \tag{94}$$

numai dacă:

$$\tau_{ad} = \tau_{t,\,ad}.$$

Dacă:

$$\sigma_{ad} \neq \sigma_{t,\,ad} \text{ și } \tau_{ad} \neq \tau_{t,ad}$$

în mod corect *nu* se mai poate recurge la compararea sumei algebrice a tensiunilor (93) sau (94) cu una dintre tensiunile normale și, respectiv, tangențiale admisibile.

De asemenea, dacă solicitările produc simultan tensiuni normale și tangențiale, trebuie utilizată o metodă de compunere a lor. În prezent se recurge în acest scop la unele teorii de rezistență, în care se consideră că $\sigma_{ad} = \sigma_{t,\,ad}$ și $\tau_{ad} = \tau_{t,\,ad}$; fiecare dintre aceste teorii este satisfăcătoare *numai* pentru anumite situații concrete, particulare.

7. Solicitări compuse

În cazul acțiunii simultane a tensiunilor normale și tangențiale, se spune că avem de-a face cu *o solicitare compusă.*

Tensiunile σ, σ_t, τ și τ_t formează o *grupare de tensiuni.* În cazul acțiunii lor simultane, dacă se atinge starea critică (de exemplu rupere) gruparea poartă numele *de grupare critică.*

În continuare se deduc: gruparea efectivă, gruparea critică și gruparea admisibilă de sarcini, pe baza principiului energiei critice.

Din cele ce preced rezultă că pot forma o grupare tensiunile normale σ și σ_t dacă $\sigma_{ad} \neq \sigma_{t,\,ad}$, de asemenea, tensiunile tangențiale τ și τ_t pot forma o grupare, dacă $\tau_{ad} \neq \tau_{t,\,ad}$.

7.1. *Gruparea critică și gruparea efectivă de sarcini*

Se consideră un corp material solicitat cu tensiunile σ, σ_t, τ și τ_t, în condițiile în care $\sigma_{ad} \neq \sigma_{t,\,ad}$ și $\tau_{ad} \neq \tau_{t,ad}$.

a. Pentru materialele cu *comportare elastică neliniară*, solicitate static izoterm, se utilizează relația (34), pentru tensiuni normale și relația (44) pentru tensiuni tangențiale.

Pe baza expresiei principiului energiei critice (1), ținînd seama de faptul că:

$$E_{cr}(N) = E_{cr}(M_t) = E_{cr}(T) = E_{cr}(M_t) = E_{cr}, \tag{95}$$

rezultă:

$$\frac{E(N)}{E_{cr}(N)} \operatorname{sign}\left(\frac{N}{P}\right) + \frac{E(M_t)}{E_{cr}(M_t)} \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{P}\right) +$$

$$+ \frac{E(T)}{E_{cr}(T)} \operatorname{sign}\left(\frac{T}{P}\right) + \frac{E(M_t)}{E_{cr}(M_t)} \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{P}\right) = 1. \tag{96}$$

Se consideră că N este sarcina de referință. Ca urmare:

$$\operatorname{sign}\left(\frac{T}{N}\right) = \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right) = \begin{cases} +1, \text{ dacă } N \text{ produce întindere } (N > 0); \\ -1, \text{ dacă } N \text{ produce compresiune } (N < 0); \end{cases}$$

$$\operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right) = \begin{cases} +1, \text{ în fibra întinsă pentru } N > 0, \text{ sau în fibra comprimată dacă } N < 0; \\ -1, \text{ în fibra comprimată pentru } N > 0 \text{ sau în fibra întinsă dacă } N < 0. \end{cases}$$

Cu considerarea relațiilor (35), (36), (45) și (46) se obține expresia grupării critice:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right) +$$

$$+ \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \operatorname{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right) = 1. \tag{97}$$

În aceste relații, tensiunile critice se aleg corespunzător felului solicitării (statică, variabilă, . . .) și sensului solicitării (întindere, compresiune).

Dacă solicitarea la *întindere este determinantă* (fig. 14 *a*), pentru zona dintre fibra neutră și fibra întinsă, A_1A_2, relația (97) devine:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} +$$

$$+ \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} = 1, \tag{97, a}$$

iar pentru zona cuprinsă între fibra neutră și fibra comprimată, B_1B_2, se obține:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} - \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} +$$

$$+ \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} = 1, \tag{97, b}$$

unde σ_{cr} este tensiunea critică de întindere.

Dacă solicitarea de compresiune este determinantă (fig. 14 *b*) atunci, pentru zona cuprinsă între fibra neutră și fibra A_1A_2 se obține:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} - \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} -$$

$$- \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} - \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} = 1, \tag{97, c}$$

iar pentru zona cuprinsă între fibra neutră şi fibra comprimată B_1B_2, rezultă:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}+\left(\frac{\sigma_f}{\sigma_{f,\,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1}-\left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1}-$$

$$-\left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1}=1, \qquad (97,\ d)$$

în care σ_{cr} este tensiune critică de compresiune.

În cazurile reprezentate în figura 14, tensiunile încovoietoare sînt maxime în fibrele extreme (A_1A_2 şi B_1B_2), unde tensiunile tangenţiale $\tau = 0$; în tabelul 5 este redată variaţia lui τ pentru secţiunile dreptunghiulare şi circulare. Ca urmare, pentru fibrele extreme, în relaţiile (97, *a*)—(97, *d*) termenii în τ sînt nuli.

În funcţie de durata creşterii solicitării de la zero la valoarea sa maximă (respectiv, de gradientul solicitării), aceasta poate fi statică (lentă), rapidă sau prin şoc (tabelul 2).

În relaţiile (97), exponenţii depind de felul solicitării şi de comportarea materialului (liniară sau neliniară).

Starea de solicitare cea mai dezavantajoasă corespunde cazului redat de relaţia (97, *a*).

Se notează membrul stîng al relaţiilor (97) cu D; aceasta reprezintă degradarea totală determinată de sarcinile exterioare. Se obţin, în funcţie de durata solicitării, relaţiile (97.1), (97.2) şi (97.3) din tabelul 6.

Degradarea totală D exprimă *gruparea efectivă de sarcini.*

b. Pentru materialele cu comportare *liniar-elastică*, în relaţiile (97) $a = b = 1$, astfel încît gruparea critică, *în cazul solicitării statice izoterme*, are expresia:

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2+\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,\,cr}}\right)^2\operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)+$$

$$+\left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^2\operatorname{sign}\left(\frac{T}{N}\right)+\left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^2\operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)=1. \qquad (98)$$

Membrul stîng din relaţia (98) reprezintă gruparea efectivă de sarcini şi se notează cu D. În funcţie de durata creşterii solicitării de la zero la valoarea sa maximă se obţin relaţiile (98.1) (98.2) şi (98.3) din tabelul 6.

c. Pentru materiale cu comportare de *corp rigid*: $1/a = 1/b = 0$, încît, independent de durata creşterii solicitării, se obţine relaţia (97.3) pentru D.

În relaţiile precedente, D este degradarea efectivă. Dacă:

$$D < D_{cr} \qquad (99)$$

nu se produce distrugerea (ruperea) corpului material. Dacă, însă:

$$D \geq D_{cr}, \qquad (100)$$

se produce distrugerea corpului. În relaţiile anterioare D_{cr} ($\leqslant 1$) reprezintă degradarea critică.

Relaţiile (97) şi (98), care corespund lui $D_{cr} = 1$, se referă la materiale *ideale* (omogene, izotrope) şi la piese perfecte din punct de vedere geometric.

Materialele reale conţin defecte, sînt neomogene şi adeseori anizotrope, ceea ce duce la *dispersia* caracteristicilor mecanice, între anumite limite. De asemenea, piesele reale au abateri de formă şi dimensionale faţă de piesa teoretică (desenată). Din aceste motive, degradarea critică nu are o valoare unică pentru materialele şi piesele reale, ci un interval de valori:

$$D_{cr} \in [D_{cr,\,min};\ D_{cr,\,max}]. \qquad (101)$$

Pentru proiectare se acceptă $D_{cr} = D_{cr,\,min}$.

În toate relaţiile stabilite anterior, s-a considerat că durata creşterii solicitării pentru sarcinile aplicate corespunde aceluiaşi fel de solicitare. Se poate întîmpla ca o sarcină să fie aplicată static, o altă sarcină — rapid, iar o alta — prin şoc. Exponenţii termenilor aplicaţi static vor fi $\frac{1}{a}+1$ sau $\frac{1}{b}+1$, ai celor aplicaţi rapid, vor fi $\frac{1}{2a}+1$ sau $\frac{1}{2b}+1$, iar ai celor aplicaţi prin şoc, vor fi 1.

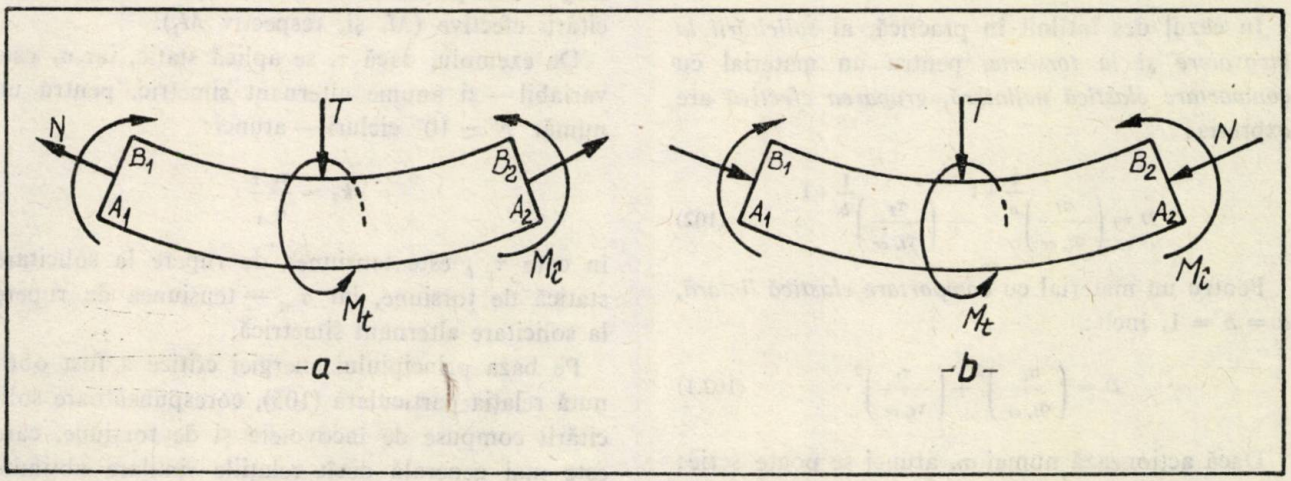
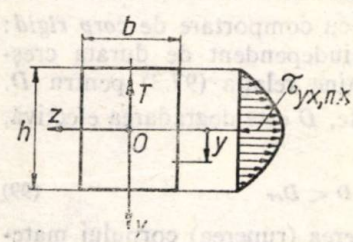
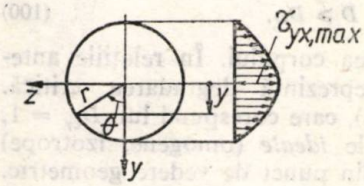


Fig. 14. Corp solicitat la tracţiune, încovoiere, forfecare şi torsiune (*a*) şi, respectiv, la compresiune, încovoiere, forfecare şi torsiune (*b*).

Tabelul 5

VARIAȚIA TENSIUNII TANGENȚIALE PRODUSĂ DE FORȚA TĂIETOARE T, PENTRU SECȚIUNILE DREPTUNGHIULARĂ ȘI CIRCULARĂ [4]

	$\tau_{yx} = \frac{T}{A}\left(1{,}5 - \frac{6y^2}{h^2}\right)$ $\tau_{yx,\max} = 1{,}5\frac{T}{A}$ $A = b \cdot h$
	$\tau_{yx} = \frac{4T \cdot \sin^2\theta}{3A}$ $\tau_{yx,\max} = \frac{4}{3} \cdot \frac{T}{A}$ $A = \pi \cdot r^2$

De exemplu, dacă σ și τ se aplică prin șoc, σ_i — rapid, iar τ_t — static, atunci din relația (97.1) se obține:

$$D = \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} + \frac{\tau}{\tau_{cr}} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,\,cr}}\right)^{\frac{1}{2a}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \operatorname{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right).$$

În toate relațiile anterioare, tensiunea critică reprezintă tensiunea de rupere aparentă, a cărei valoare se obține din relațiile (36) și (46), în care E_{cr} se înlocuiește cu energia specifică la rupere. *În primă aproximație*, tensiunile critice pot fi înlocuite cu rezistențele la rupere efective, corespunzătoare.

7.2. *Gruparea efectivă în cazul solicitării la încovoiere și la torsiune.*

În cazul des întîlnit în practică, al *solicitării la încovoiere și la torsiune*, pentru un material cu *comportare elastică neliniară*, *gruparea efectivă* are expresia:

$$D = \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,\,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \qquad (102)$$

Pentru un material cu *comportare elastică liniară*, $a = b = 1$, încît:

$$D = \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,\,cr}}\right)^2 + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,\,cr}}\right)^2. \qquad (102.1)$$

Dacă acționează numai σ_i, atunci se poate scrie:

$$D = \left(\frac{\sigma_{i,\,ech}}{\sigma_{i,\,cr}}\right)^2$$

unde $\sigma_{i,\,ech}$ este tensiunea de încovoiere echivalentă. Din ultimele două relații rezultă tensiunea echivalentă:

$$\sigma_{i,\,ech} = \left[\sigma_i^2 + \left(\frac{\sigma_{i,\,cr}}{\tau_{t,\,cr}}\right)^2 \cdot \tau_t^2\right]^{0,5} \qquad (103)$$

Dacă se consideră că *atingerea limitei de curgere* reprezintă starea critică, atunci se obține relația cunoscută [16]:

$$\sigma_{i,\,ech} = \left[\sigma_i^2 + \left(\frac{\tau_{c,\,t}}{\tau_{c,\,t}}\right)^2 \cdot \tau_t^2\right]^{0,5} \qquad (103.1)$$

În general:

$$\tau_{t,\,cr} = k_\tau \cdot \sigma_{t,\,cr}, \qquad (104)$$

în care $k_\tau < 1$, încît:

$$\sigma_{,\,ech} = \left(\sigma_i^2 + \beta \cdot \tau_t^2\right)^{0,5} \qquad (105)$$

unde $\beta = 1/k_\tau^2$ este supraunitar.

Pentru unele materiale, $k_\tau \in \left[\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{2}\right]$, astfel că $\beta \in [3; 4]$.

Pentru $\beta = 4$, din relația (105) se obține același rezultat cu cel dat de teoria a treia de rezistență (a tensiunilor tangențiale maxime), iar pentru $\beta = 3$ se obține rezultatul dat de teoria a cincea de rezistență (a energiei de variație a formei). Dacă $\beta = 2{,}6$ (corespunzător lui $k_\tau = 0{,}6203 < \frac{1}{\sqrt{3}}$, se obține expresia lui $\sigma_{i,\,ech}$, dat de teoria a patra de rezistență (a energiei totale de deformație). Valoarea lui k_τ și, deci, și a lui β este o caracteristică a materialului, care ține seamă atît de diferența de comportare la încovoiere și la torsiune, cît și de modul de variație în timp a fiecăreia dintre solicitări (statică, variabilă: pulsatoare, alternant simetrică etc.).

Tensiunile critice încovoietoare și de torsiune se aleg în funcție de modul de variație în timp a solicitării efective (M_i și, respectiv M_t).

De exemplu, dacă τ_t se aplică static, iar σ_i este variabil — și anume alternant simetric, pentru un număr $N \approx 10^7$ cicluri — atunci:

$$k_\tau = \frac{\tau_{r,\,t}}{\sigma_{-1}},$$

în care $\tau_{r,\,t}$ este tensiunea de rupere la solicitare statică de torsiune, iar σ_{-1} — tensiunea de rupere la solicitare alternant simetrică.

Pe baza principiului energiei critice a fost obținută relația particulară (105), corespunzătoare solicitării compuse de încovoiere și de torsiune, care este mai generală decît relațiile similare obținute cu ajutorul teoriilor a treia, a patra și a cincea de rezistență [4].

Tabelul 6

EXPRESII ALE DEGRADĂRII TOTALE D ÎN CAZUL SOLICITĂRILOR COMPUSE

Comportarea materialului	Felul solicitării (sau durata creşterii solicitării)	Expresia degradării totale
Neliniar-elastică	statică	$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}}\right)^{\frac{1}{a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^{\frac{1}{b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)$ (97.1)
	rapidă	$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{\frac{1}{2a}+1} + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}}\right)^{\frac{1}{2a}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{\frac{1}{2b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^{\frac{1}{2b}+1} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)$ (92.2)
	şoc	$D = \frac{\sigma}{\sigma_{cr}} + \frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \frac{\tau}{\tau_{cr}} \text{ sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)$ (97.3)
Liniar-elastică	statică	$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^2 \cdot \text{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)$ (98.1)
	rapidă	$D = \left(\frac{\sigma}{\sigma_{cr}}\right)^{1,5} + \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{i,cr}}\right)^{1,5} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_i}{N}\right) + \left(\frac{\tau}{\tau_{cr}}\right)^{1,5} \cdot \text{sign}\left(\frac{T}{N}\right) + \left(\frac{\tau_t}{\tau_{t,cr}}\right)^{1,5} \cdot \text{sign}\left(\frac{M_t}{N}\right)$ (98.2)
	şoc	Relaţia (97.3)
De corp rigid	—	Relaţia (97.3)

În cazul comportării *neliniar-elastice*, pe baza unui raţionament similar, se obţine expresia generală:

$$\sigma_{i,\,ech} = \left[\sigma_i^{\frac{1}{a}+1} + \beta \cdot (\tau_t)^{\frac{1}{b}+1}\right]^{\frac{a}{a+1}},$$

în care:

$$\beta = \frac{\sigma_{i,\,cr}^{\frac{1}{a}+1}}{(\tau_{t,\,cr})^{\frac{1}{b}+1}} \qquad (106)$$

Aprecierea stării critice, într-un caz dat, pe baza comparării degradării totale efective D, cu degradarea critică, $D_{cr} = D_{cr,\,\min}$, în care D se calculează cu relaţiile din tabelul 6, este mai generală şi mai aproape de realitate decît relaţiile clasice bazate pe diferitele teorii de rezistenţă care, fiecare, se bazează pe o ipoteză care aproximează, mai mult sau mai puţin exact, realitatea.

Bibliografie

16. RESETOV, D. N., „Organe de maşini", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963

Intrat în redacţie: 21.II.1990

BUJOR OLTEANU

Probleme actuale în prelucrarea țițeiului

II. Modernizarea instalațiilor și a proceselor tehnologice pentru fabricarea benzinelor, hidrocarburilor aromatice și a produselor distilate

C-Z:665.645

Dezvoltarea intensivă a prelucrării țițeiului se va asigura prin modernizarea tehnologiilor și introducerea de noi tehnologii. Sînt prezentate principalele tehnologii noi și modernizate din rafinării pentru fabricarea benzinelor, materiilor prime pentru chimizare și a produselor distilate medii.

The intensive processing of crude will be done by the updating of the existing technologies and by the introduction of new ones. The main new technologies in refineries for the obtaining of gasoline, average distillation products and petrochemical feedstocks are presented.

Интенсивное развитие переработки нефти будет обеспечено за счет модернизации технологий и введения новых технологий. Описываются главные новые и модернизированные технологии на нефтеперегонных заводах по производству бензинов, сырья для химизации и средних дистиллятов.

Ca urmare a măsurilor întreprinse pe plan mondial pentru folosirea rațională a țițeiului, a reducerii considerabile a cererilor de produse reziduale și a modificării prețurilor în favoarea produselor rafinate de calitate superioară, în ultimii ani numărul rafinăriilor s-a redus, prin dezafectarea unor rafinării mici cu profile simple de prelucrare, care au devenit nerentabile, iar capacitatea medie de prelucrare a rafinăriilor în lume a crescut de la 1,8 la 5 mil. t/an (fig. 1) [1]. Rafinăriile mai vechi au fost modernizate, fiind oprite instalațiile energointensive, și construindu-se noi instalații de prelucrare cu tehnologii noi și modernizate care să asigure o flexibilitate ridicată în prelucrarea diferitelor tipuri de țițeiuri și care să realizeze produse la nivelul cerințelor actuale în condiții de eficiență economică.

Rafinăriile noi construite în lume, în majoritate au capacități de prelucrare de 5÷10 mil. t/an și sînt realizate în principal de țările producătoare de țiței, ca urmare a măsurilor adoptate pentru dezvoltarea economico-socială și a intereselor naționale. Instalațiile noi, de mare capacitate, beneficiază de toate progresele tehnice înregistrate în ultimul deceniu fiind dotate cu sisteme de automatizare cu calculatoare de proces, cu aparatură de analiză în linie ceea ce face posibilă optimizarea funcționării, creșterea randamentelor și reducerea consumurilor energetice.

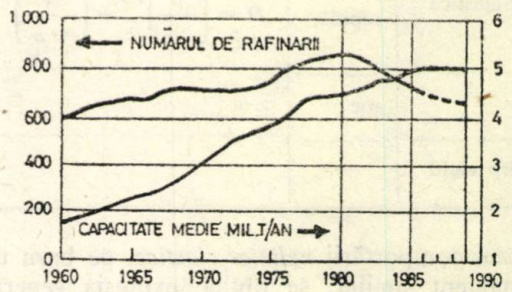


Fig. 1. Modificări intervenite în perioada 1960–1990 în numărul de rafinării și capacitatea medie de prelucrare.

Avînd în vedere nivelul actual de dotare a unor rafinării din țară se impun în continuare măsuri pentru modernizarea instalațiilor și introducerea a noi tehnologii în măsură să asigure optimizarea prelucrării țițeiurilor.

I. Calitatea țițeiurilor și schemele de prelucrare

Țițeiurile au compoziții chimice foarte diferite și în afară de hidrocarburi conțin cantități diferite de compuși organici cu sulf, oxigen, azot, cît și metale, săruri și alte impurități.

Țițeiurile ușoare parafinice cu densități de 0,825–0,840 au un potențial de 50÷55% produse albe și sînt prelucrate, în special, pentru obținere de olefine, solvenți și produse distilate.

Țițeiurile naftenice și nafteno-parafinice cu densități în jur de 0,860 se valorifică superior în rafinării profilate pentru producții maxime de hidro-

Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării – Ploiești.

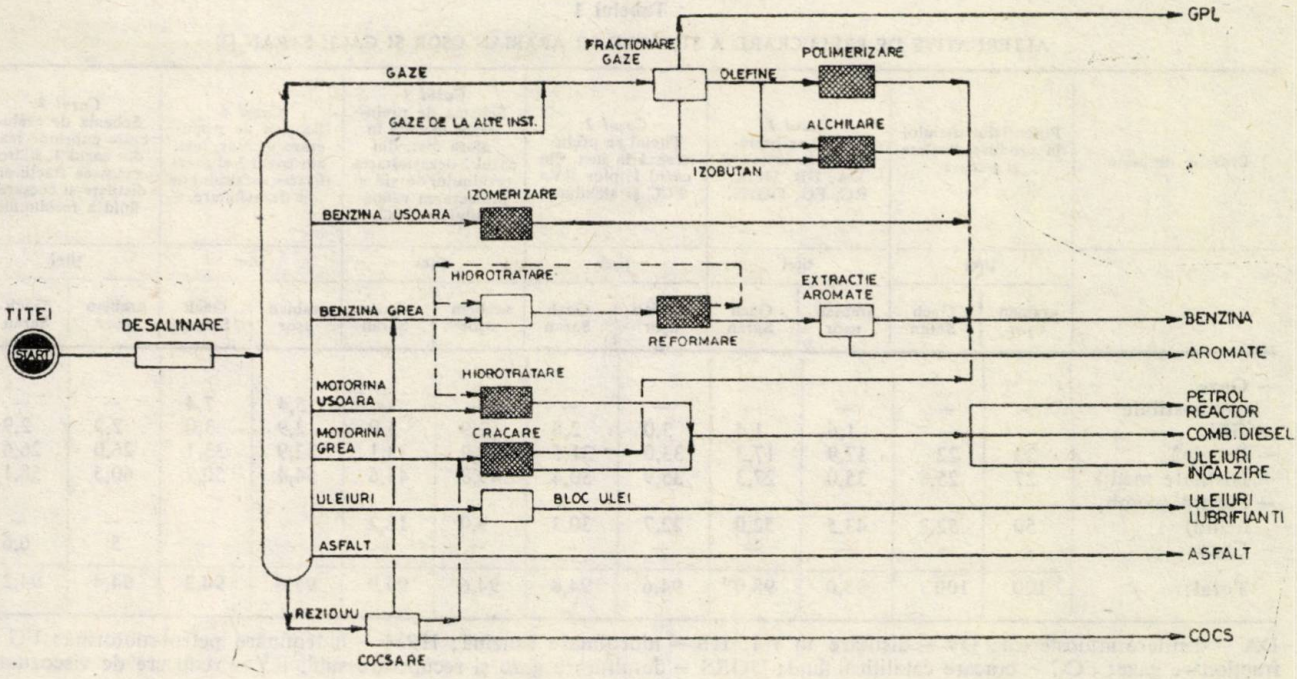


Fig. 2

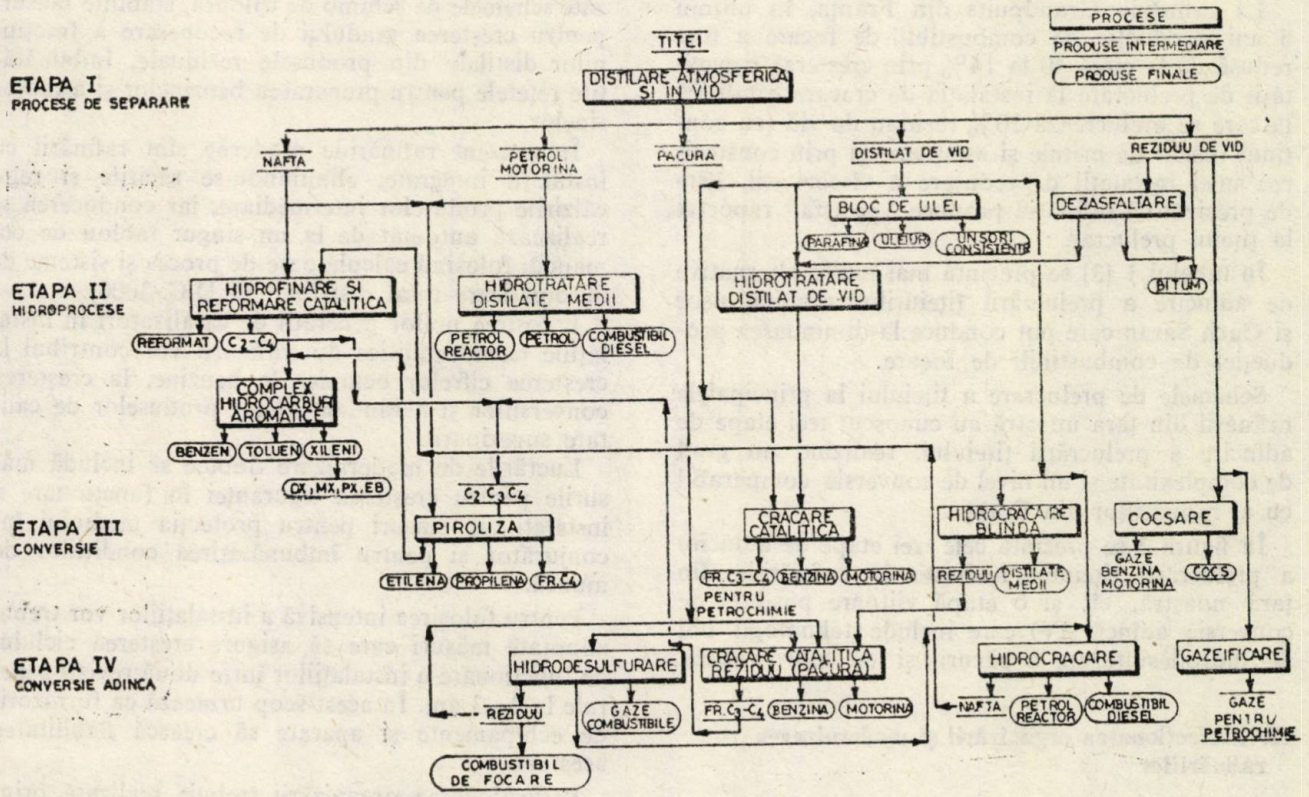


Fig. 3

carburi aromatice, benzine superioare, uleiuri lubrifiante şi produse distilate.

Resursele cele mai mari de ţiţeiuri le constituie ţiţeiurile grele cu densităţi de peste 0,870 cu conţinuturi de produse albe sub 40%.

Majoritatea rafinăriilor care prelucrează ţiţeiuri din import şi-au adaptat schemele de prelucrare pentru a putea prelucra ţiţeiuri grele cu conţinut ridicat de sulf. În majoritatea cazurilor schemele de flux pentru prelucrarea ţiţeiurilor grele cuprind în afară de instalaţiile de distilare atmosferică şi în vid instalaţii de hidrodesulfurare, reformare catalitică, cracare catalitică, reducerea de vîscozitate sau cocsare.

În figura 2 [2] se prezintă schema de flux a unei rafinării tipice cu profil mixt de combustibili şi lubrifianţi.

Tabelul 1

ALTERNATIVE DE PRELUCRARE A ȚIȚEIURILOR ARABIAN UȘOR ȘI GACH SARAN [3]

Produse obținute	Potențialul țițeiului în produse distilate și păcură, %		*Cazul 1* Țițeiul se prelucrează în instalații DA, HB, HPM, RC, FG, DGRS.		*Cazul 2* Țițeiul se prelucrează în inst. din cazul 1, plus RV, FCC și alchilare.		*Cazul 3* Schema de prelucrare include în afara inst. din cazul 2 dezasfaltarea reziduului de vid și prelucrarea rafinatului la FCC.		*Cazul 4* Schema de prelucrare include inst. din cazul 3 și gazeificarea asfaltului de la dezasfaltare.		*Cazul 5* Schema de prelucrare cuprinde inst. din cazul 1, hidrocracarea fracțiilor distilate și cocsarea fluid a reziduului.	
	țiței		țiței		țiței		țiței		țiței		țiței	
	arabian ușor	Gach Saran	arabian ușor	Gach Saran	arabian ușor	Gach Saran	arabian ușor	Gach Saran	arabian ușor	Gach Saran	arabian ușor	Gach Saran
– Gaze combustibile	–	–	–	–	–	–	–	–	5,4	7,4	–	–
– GPL	–	–	1,6	1,4	3,0	2,6	2,9	3,0	2,9	3,0	2,9	2,9
– Benzină	23	22	17,9	17,3	33,0	31,5	32,9	33,1	32,9	33,1	26,0	26,6
– Distilate medii	27	25,8	35,0	27,3	35,9	30,4	49,8	43,6	54,4	50,7	60,5	58,1
– Păcură (comb. lichid)	50	52,2	43,5	52,0	22,7	30,3	9,0	15,2	–	–	–	–
– Cocs	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	6,6
Total:	100	100	98,0	98,0	94,6	94,8	94,6	94,9	95,6	94,2	94,4	94,2

DA – distilare atmosferică; DV – distilare în vid; HB – hidrofinare benzină; HPM – hidrofinare petrol-motorină; FG – fracționare gaze; FCC – cracare catalitică fluid; DGRS – desulfurare gaze și recuperare sulf; RV – reducere de viscozitate.

Diferențele la total pînă la 100% reprezintă consumul propriu al rafinăriei.

La rafinăria Grandpuits din Franța, în ultimii 8 ani, producția de combustibili de focare a fost redusă de la circa 40 la 14% prin creșterea capacității de prelucrare la instalația de cracare catalitică la care se prelucrează 20% reziduu de vid (cu conținut scăzut de metale și asfaltene) și prin construirea unei instalații de reducere a vîscozității. Este de precizat că rafinăria produce 5% asfalt raportat la țițeiul prelucrat.

În tabelul 1 [3] se prezintă mai multe alternative de adîncire a prelucrării țițeiurilor arabian ușor și Gach Saran care pot conduce la diminuarea producției de combustibili de focare.

Schemele de prelucrare a țițeiului la principalele rafinării din țara noastră au cunoscut trei etape de adîncire a prelucrării țițeiului, realizînd un grad de complexitate și un nivel de conversie comparabil cu al rafinăriilor din Franța.

În figura 3 se prezintă cele trei etape de adîncire a prelucrării țițeiului realizate în rafinăriile din țara noastră, cît și o etapă viitoare posibilă de conversie adîncă (IV) care include tehnologii noi de hidrodesulfurare a păcurii și de hidrocracare.

II. Perfecționarea organizării și modernizarea rafinăriilor

Pentru creșterea eficienței prelucrării țițeiului în rafinăriile din țara noastră sînt necesare măsuri pentru îmbunătățirea performanțelor instalațiilor existente, creșterea randamentelor de produse petroliere și petrochimice valoroase, reducerea consumurilor energetice, construirea a noi instalații de conversie și introducerea unui sistem modern de organizare.

Pe baza studiilor și a lucrărilor de cercetare au fost: îmbunătățite schemele de prelucrare, optimizate schemele de schimb de căldură, stabilite măsuri pentru creșterea gradului de recuperare a fracțiunilor distilate din produsele reziduale, îmbunătățite rețetele pentru prepararea benzinelor și a motorinelor.

În prezent rafinăriile moderne sînt rafinării cu instalații integrate, eliminîndu-se răcirile și reîncălzirile produselor intermediare, iar conducerea se realizează automat de la un singur tablou de comandă, folosind calculatoare de proces și sisteme de automatizare total distribuit (T.D.C.-3000).

Folosirea noilor generații de catalizatori în instalațiile termocatalitice din rafinării vor contribui la creșterea cifrelor octanice la benzine, la creșterea conversiilor și a randamentelor produselor de calitate superioară.

Lucrările de modernizare trebuie să includă măsurile pentru creșterea siguranței în funcționare a instalațiilor, măsuri pentru protecția mediului înconjurător și pentru îmbunătățirea condițiilor de muncă.

Pentru folosirea intensivă a instalațiilor vor trebui adoptate măsuri care să asigure creșterea ciclului de funcționare a instalațiilor între două revizii generale la 2—3 ani. În acest scop urmează ca furnizorii de echipamente și aparate să crească fiabilitatea acestora.

Perfecționarea organizării trebuie realizată printr-o participare a specialiștilor din proiectare, operare și întreținere care să ducă în primul rînd la eliminarea opririlor accidentale și a recirculărilor.

Generalizarea sistemelor automate de amestec în linie la finisarea produselor petroliere, creșterea numărului de sisteme automate — pentru conducerea proceselor — în sistem guide-operator, generalizarea conducerii instalațiilor cu ajutorul calculatoarelor de proces, vor contribui la optimizarea activității rafinăriilor noastre.

III. Tehnologii noi şi modernizate pentru fabricarea benzinelor superioare şi a hidrocarburilor aromatice

În ţările industrializate, randamentul de benzine din totalul de ţiţei prelucrat se situează între 17 şi 46,4% vol. (în Japonia 17,6%, în Franţa 21,8%, în S.U.A. 46,4%, în România 18,3%).

Principalele procese tehnologice care asigură producerea a circa 75% din componenţii folosiţi la fabricarea benzinelor octanice superioare sînt cele de reformare catalitică şi de cracare catalitică.

Se mai produc componenţi cu cifră octanică ridicată prin diferite procese tehnologice, cum sînt eterificarea, ciclizarea, izomerizarea, alchilarea, dimerizarea şi polimerizarea.

În cele ce urmează sînt prezentate unele progrese înregistrate pe plan mondial în procesele de fabricare a benzinelor superioare.

1. *Reformarea catalitică*

În ultimul deceniu s-a înregistrat o serie de progrese în procesele tehnologice de reformare catalitică ceea ce a făcut ca ponderea instalaţiilor de reformare catalitică în sistem semi-regenerativ să se reducă de la 75 la 67% din capacitatea totală de reformare, a instalaţiilor cu funcţionare ciclică să scadă de la 24 la 21%, iar a instalaţiilor de reformare catalitică cu regenerare continuă să crească de la 1 la 12%.

Au fost realizaţi noi catalizatori mai activi şi mai stabili bi şi polimetalici, ceea ce a dus la scăderea ponderii catalizatorilor monometalici pentru reformarea catalitică a benzinelor de la 56 la 26% în S.U.A., pînă la 1—2% în Europa de vest şi Japonia.

Catalizatorii cu conţinut de reniu de tipul SK-552 Ketien realizează cicluri de 1 an între două regenerări, randamente în C_5^+ de peste 89% gr şi cifre octanice 98—100 (din benzine cu un conţinut de $N + 2A = 50$)*.

În tabelul 2 se prezintă date comparative pentru diferite instalaţii de reformare catalitică [5].

Reniul, folosit în ultimii ani la prepararea catalizatorilor bimetalici, previne formarea cocsului prin hidrogenarea dienelor şi a olefinelor care se formează în proces, iar cocsul format nu mai are structură grafitică, ceea ce diminuează efectele nedorite ale acestuia.

În cazul introducerii de catalizatori noi cu reniu în instalaţii de reformare catalitică existente este recomandabil ca, iniţial, acesta să fie introdus numai în ultimul reactor, avînd în vedere că acesta catalizează reacţiile de hidrocracare şi în cazul introducerii acestuia în toate reactoarele s-ar diminua randamentul de C_5^+ cu 2—3% [5].

În ultimul reactor din instalaţiile de reformare catalitică se formează cea mai mare cantitate de cocs şi din aceste considerente este recomandabil ca în acest reactor să se introducă un catalizator mai stabil.

* N = hidrocarburi cicloparafinice.
A = hidrocarburi aromatice.

Tabelul 2

DATE COMPARATIVE PENTRU DIFERITE TIPURI DE INSTALAŢII DE REFORMARE CATALITICĂ [5]

	Tipul instalaţiilor de reformare catalitică		
	semi-regenerativ	regenerare continuă a catalizatorului (convenţional)	regenerare continuă a catalizatorului (generaţia 2)
Debit de alimentare, m^3/h	—	132,5	—
Raport molar H_2:HC	4—6	3	1,6
Presiune în reactor, kg/cm^2	21,0	8,8	3,5
Conversia heptanului, %	70	75	82
Cifră octanică Research	98	102	104
Randamente			
Hidrogen, % gr.	1,58	2,99	3,73
C_5^+, % gr.	75,7	83,4	86,5
Total hidrocarburi aromatice, % gr.	52,2	64,4	72
Benzen în fracţiune C_5^+, % vol — faţă de bază	bază	—4,9	—19,5

În cazurile în care se folosesc catalizatori cu reniu se impun măsuri pentru desulfurarea la nivel de sub 0,1 mg/kg, aceşti catalizatori fiind foarte sensibili la acţiunea sulfului şi a clorului.

Pentru obţinerea unor benzine cu cifre octanice COR de 100—104 au fost construite instalaţii cu sisteme de regenerare continuă a catalizatorilor, care lucrează la presiuni de lucru pînă la 3,5 kg/cm^2, viteze volumare de 1,7 h^{-1}, rapoarte molare H_2/HC pînă la 1,5.

Introducerea sistemelor de regenerare continuă este recomandabilă şi în cazurile în care se urmăreşte să se obţină hidrocarburi aromatice, care pot fi cu circa 7% mai mari decît în cazul reformărilor catalitice clasice [6, 7].

Instalaţiile de reformare catalitică prevăzute cu sisteme de regenerare continuă prezintă avantajul menţinerii activităţii catalizatorului la nivelul maxim.

Există scheme în care sistemul de regenerare continuă este folosit numai la ultimul reactor, caz în care în acest reactor se foloseşte catalizator pentru severitate ridicată.

Avînd în vedere faptul că o creştere a activităţii şi selectivităţii catalizatorilor de reformare catalitică de 1% duce la reducerea consumurilor energetice cu circa 3%, modernizarea instalaţiilor de reformare catalitică şi introducerea noilor tipuri de catalizatori prezintă o importanţă deosebită.

2. *Cracarea catalitică*

Cracarea catalitică continuă să fie primul între procesele termocatalitice pentru conversia în benzină, gaze de chimizare şi motorine a distilatelor grele şi a unor produse reziduale parafinice.

Deoarece metalele (Ni şi V) şi asfaltenele din materiile prime dezactivează catalizatorii zeolitici folosiţi în prezent, s-au înregistrat progrese în fabricarea a noi tipuri de catalizatori şi în îmbunătăţirea proceselor de cracare catalitică care să permită prelucrarea unor materii prime mai grele, în condiţii de performanţe tehnico-economice competitive.

În unele instalaţii de cracare catalitică se prelucrează în amestec distilate grele şi păcură. La o instalaţie cu capacitatea de prelucrare de 4 400 t/zi materie primă, în cazul în care se foloseşte 20% păcură cu conţinut scăzut de metale şi asfaltene trebuie adăugat zilnic 6 tone de catalizator pentru a menţine activitatea catalizatorului (1,36 kg catalizator proaspăt pe tona de materie primă). Fabricanţii de catalizatori de cracare catalitică oferă o gamă largă de tipuri de catalizatori (Magnasiv Engelhard, Catalyst, Grays Dawison, Advans) mai rezistenţi la metale capabili să asigure cifre octanice mai ridicate şi randamente superioare.

Noile tipuri de catalizatori necesită temperaturi mai ridicate în regenerator (740°C în faza diluată şi 780—800°C în faza densă) ceea ce face necesară reamenajarea regeneratoarelor.

Datorită randamentelor superioare ce se obţin, în cazurile în care materiile prime destinate cracării catalitice sînt hidrodesulfurate, s-au construit instalaţii pentru hidrodesulfurarea distilatului de vid, cum s-a procedat şi la rafinăriile Midia şi Borzeşti.

În tabelul 3 [9] sînt date performanţele ce se

Tabelul 3

EFECTUL HIDRODESULFURĂRII DISTILATULUI DE VID ASUPRA PERFORMANŢELOR LA CRACAREA CATALITICĂ [9]

Parametri	Distilat de vid	
	nedesulfurat	hidrodesulfurat
Densitate	0,916	0,903
Conversie	79,1	84,8
Gaze combustibile, % gr.	2,8	1,9
Propan-propilenă, % gr.	8,7	11,3
Butilene, % gr.	15,4	19,6
Benzină, % vol.	68,1	69,5
Motorină, % vol.	16,7	12,2
Reziduu, % vol.	4,1	3,0
Cocs pe catalizator, % gr.	4,9	4,7

obţin la cracarea catalitică în cazul hidrodesulfurării materiei prime.

Printre îmbunătăţirile ce s-au adus proceselor de cracare catalitică se menţionează:

— îmbunătăţirea distribuţiei materiei prime în conducta de reacţie (reiser);

— îmbunătăţirea regenerării catalizatorului;

— mai buna stripare a catalizatorului;

— folosirea de pasivatori de metale.

În tabelul 4 se prezintă performanţele obţinute după modernizarea unei instalaţii de cracare catalitică.

Avantajele pe care le au instalaţiile de cracare catalitică de a prelucra cantităţi mari de distilate grele şi unele cantităţi de păcură, cu transformarea acestora în benzine superioare şi hidrocarburi gazoase pentru chimizare, situează acest proces printre procesele cele mai atractive pentru adîncirea prelucrării ţiţeiului.

Tabelul 4

PERFORMANŢE OBŢINUTE PRIN MODERNIZAREA UNEI INSTALAŢII DE CRACARE CATALITICĂ

Indicatori	Cracare catalitică existentă	Unitatea după modernizare
Materie primă		
Cocs Conradson	1% gr.	
Densitate	0,927	
Sulf	1,98	
Distilă 10%/90%	417—518°C	
Condiţii de operare:		
Temp. în reactor, °C	524	524
Temp. în regenerator, °C	708	708
Răcitor de catalizator	Nu	Da
Modificări la reactor	Nu	Da
Produse obţinute:		
gaze	4,5	2,6
C_3-C_3'% vol.	10,8	10,9
C_4-C_4'% vol.	15	16,4
benzină % vol.	53,2	57,1
Motorină uşoară, % vol.	16	14,7
Reziduu (Slurry), % vol.	12,8	11,0
Cocs pe catalizator, % gr.	4,7	5,3
Total C_2+ vol. lichid, %	107,5	110,1

3. *Eterificarea*

Pentru fabricarea unor componenţi cu cifra octanică ridicată au fost realizate tehnologii de eterificare a izobutenei şi izoamilenelor cu metanolul conform reacţiilor:

$$iC_4H_8 + CH_3OH \rightarrow H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-CH_3$$

izobutilenă metanol MTBE

$$H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH + CH_3OH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-O-CH_3$$

izoamilenă metanol TAME

Pe baza acestei tehnologii au fost construite instalaţii de fabricare a MTBE (metil-terţ-butil-eter) cu o capacitate totală de peste 4 mil. m^3/an şi se prevede a mai fi construite în următorii ani instalaţii noi cu o capacitate totală de producţie de 1 mil. m^3/an.

Pot fi supuse eterificării şi amestecuri de olefine C_4, C_5, C_6, C_7, din care rezultă amestecuri de eteri cu cifre octanice ridicate [10].

Fabricarea eterilor de tip MTBE pentru benzine prezintă o serie de avantaje printre care:

— fabricarea unor componenţi cu cifră octanică ridicată, care contribuie la prepararea benzinelor superioare fără plumb:

— valorificarea indirectă a unor cantităţi de metanol la prepararea benzinelor, fără inconvenientele pe care le prezintă introducerea metanolului. ca atare, în benzine.

— posibilitatea folosirii unor cantităţi mai mari de benzine de cracare catalitică la prepararea benzinelor super neetilate.

4. *Ciclizare (dehidrogenarea hidrocarburilor parafinice C_3—C_4)*

În ţările unde există cantităţi disponibile de gaze petroliere lichefiate (C_3—C_4) pot fi introduse procesele de ciclizare catalitică pe bază de zeoliţi. Reacţiile de ciclizare au loc la temperaturi de aproximativ 540°C şi presiuni de 1—5 bar.

Olefinele C_2—C_{10} şi parafinele C_3—C_{10} pot fi aromatizate pe catalizatori tip HZSM-5 [11].

În cazul propanului amestecul de hidrocarburi aromatice care se obţine conţine: 41,4% toluen, 30,9% benzen, 17,3 % hidrocarburi aromatice C_8 şi 10,4% hidrocarburi aromatice C_9. Totodată se obţin 6% hidrogen.

În tabelul 5 sînt prezentaţi indicatorii tehnico-economici comparativi între procesele de reformare catalitică şi aromatizarea parafinelor C_3—C_4.

S-au realizat procese de aromatizare pentru hidrocarburile olefinice C_2—C_{10} şi parafinice C_3—C_{10} pe catalizator HZSM-5.

Tabelul 5

INDICATORII TEHNICO-ECONOMICI AI PROCESELOR DE REFORMARE CATALITICĂ A BENZINELOR ŞI DE AROMATIZARE A PARAFINELOR C_3—C_4

Indicatori	Procese	
	reformare catalitică	aromatizarea parafinelor C_3—C_4
Materie primă	Fracţia de benzină 62—140°C	C_3—C_4
Temperatura de operare, °C	450—510	550—620
Presiune de lucru, bar	10—40	1—5
Recirculare de hidrogen	Da	Nu
Component activ din catalizator	platină pe suport de Al_2O_3	zeolit, modificat cu Zn sau Ga
Consumuri relative pentru o tonă de produs finit	1	0,79
Costul relativ pentru o tonă de:		
— benzen	1	0,82
— toluen	1	0,86

5. *Izomerizarea n-pentanului şi a n-hexanului*

Creşterea sensibilă a cifrei octanice cu 30,6 octani de la normal — pentani la izopentani şi de 77 octani de la normal — hexani la izohexani a condus la introducerea proceselor de izomerizare C_5—C_6.

Combinarea proceselor de izomerizare cu cele de separare a normal C_5—C_6 cu recircularea acestora asigură obţinerea unor componenţi cu cifre octanice $\frac{R+M}{2}$ mai mari de 88, necesari pentru fabricarea benzinelor super.

Izomerizarea integrală a disponibilului de fracţii C_5—C_6 reprezintă una din principalele direcţii care pot contribui la creşterea producţiei de benzine super.

Folosirea unor noi tipuri de catalizatori în instalaţiile de izomerizare existente, care să lucreze la temperaturi mai scăzute pot contribui la reducerea consumurilor energetice şi la modernizarea instalaţiilor.

6. *Alchilarea*

În rafinăriile în care hidrocarburile C_3—C_4 rezultate din instalaţiile de cracare catalitică nu sînt destinate chimizării, acestea se alchilează, obţinîndu-se izooctan tehnic component pentru benzinele de avion şi a benzinelor premium conform reacţiei:

$$iC_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow iC_8H_{18}$$

Din datele publicate rezultă că procesul de alchilare constituie una dintre principalele căi de îmbunătăţire a calităţii benzinelor fără plumb şi de creştere a producţiilor de benzine de avion, prevăzîndu-se a fi construite noi instalaţii şi modernizarea instalaţiilor existente.

În majoritatea rafinăriilor din străinătate în care există instalaţii de cracare catalitică s-au construit instalaţii de alchilare. Procesul de alchilare cel mai răspîndit este al firmei UOP în care se foloseşte catalizator acid fluorhidric.

7. *Dimerizarea propilenei, a butilenei şi codimerizarea fluxurilor C_3—C_4*

În condiţiile în care există disponibilităţi de hidrocarburi nesaturate C_3—C_4 acestea pot fi valorificate prin polimerizare, obţinîndu-se componenţi octanici pentru benzine auto fără plumb. Dimerizarea are loc selectiv şi se obţin componenţi octanici cu $\frac{COR+COM}{2}$ de 96.

Materia primă cu un conţinut de 65% propilenă şi 35% propan intră într-un reactor prevăzut cu un flux de recirculare.

Catalizatorul lichid omogen este dozat continuu la nivel de părţi/milion.

Reacţia de dimerizare este exotermă şi are loc în fază lichidă, în prezenţa unui catalizator dizolvat în masa de reacţie, la temperaturi de 60°C şi la presiuni de circa 18 bar (pentru a menţine reactanţii lichizi).

Catalizatorul folosit în procedeul Dimersol al IFP conţine nichel şi un compus alchil-aluminiu, solubil în amestecul de reacţie şi care, în final, este neutralizat prin injecţie de amoniac, nefiind necesară recircularea sau regenerarea catalizatorului.

În proces se asigură o conversie de 90—97% gr. a hidrocarburilor C_3—C_6 şi o selectivitate de 85—92% în izohexenă.

Pentru realizarea unor conversii de pînă la 92% se poate prevedea un singur reactor. În cazul în care se doresc conversii mai ridicate, se recomandă să se lucreze cu două reactoare.

Procesul de dimerizare necesită investiţii mai reduse, comparativ cu alchilarea. Conversia propilenei în componenţi izohexanici dă posibilitatea creşterii surselor de materii prime pentru prepararea benzinelor octanice superioare, fără a necesita izobutan (cum este în cazul alchilării) care este mai greu de disponibilizat.

Dezavantajul procesului constă în faptul că randamentul de dimer obţinut este mai scăzut decît în cazul alchilării cu izobutan.

Benzine comerciabile. Costul benzinelor fără plumb

Benzinele comerciable premium şi regular trebuie să îndeplinească o serie de condiţii de calitate printre care: $\frac{R+M}{2}$ 91 şi respectiv $\frac{R+M}{2}$ 87, să distile 50% vol. pînă la 120°C, presiunea de vapori vara să fie de max. 450 mm col Hg şi max. 550 mm Hg iarna, temperatura finală de fierbere să fie de max. 205°C.

Benzina Euro-super care se comercializează în prezent nu conţine plumb şi are COM 85 şi COR95 (preţul de vînzare la pompă este de 5,49 franci francezi litrul).

În unele ţări vest Europene se mai comercializează benzine cu 0,15 mg/l plumb cu COM 87 şi COR 98.

În S.U.A., Japonia şi unele ţări vest Europene nu se mai permite să se comercializeze benzine etilate. Este bine cunoscut că din considerente ecologice în viitor vor fi generalizate măsurile de interzicere a folosirii benzinelor etilate.

Pentru a alege căile prin care să se asigure prepararea benzinelor comerciabile fără plumb este necesar să se evalueze cheltuielile în dolari/octan şi metru cub de benzină (12). Aceste cheltuieli au fost evaluate la:

— 0,31—0,44 prin înlocuirea catalizatorilor la instalaţiile de cracare catalitică;

— 0,63—1,57 prin izomerizarea benzinelor uşoare;

— 0,76—1,26 prin folosirea de catalizatori mai activi şi mai stabili la reformare catalitică;

— 1,38—2,76 prin reconstruirea instalaţiei de reformare catalitică;

— 2,52—3,15 prin reformarea unor fracţii înguste de benzine de cracare catalitică;

— 1,26—3,78 prin folosirea de compuşi oxigenaţi;

— 2,52—3,15 prin alchilare.

Avîndu-se în vedere faptul că înlocuirea catalizatorilor existenţi cu noi tipuri de catalizatori mai activi şi mai selectivi este o cale eficientă de îmbunătăţire a performanţelor instalaţiilor fără investiţii şi fără opriri de lungă durată, introducerea noilor generaţii de catalizatori se înscrie ca una din direcţiile cele mai atractive pentru modernizarea proceselor catalitice din prelucrarea ţiţeiului.

IV. Modernizarea tehnologiilor pentru fabricarea produselor distilate

Creşterea producţiei de produse distilate (petroluri şi motorine) şi îmbunătăţirea calităţii acestora se va asigura prin:

— îmbunătăţirea proceselor de separare şi folosirea a noi echipamente de fracţionare cu performanţe îmbunătăţite;

— introducerea a noi tehnologii de hidrodesulfurare, hidroizomerizare şi hidroconversie;

— introducerea procesului de hidrocracare a distilatelor grele în măsură să asigure producerea unor cantităţi suplimentare de petroluri turboreactoare şi de motorine de calitate superioară;

— folosirea unor catalizatori mai activi în procesele de hidrodesulfurare care să contribuie la îmbunătăţirea cifrei cetanice care trebuie să fie de 45—50 şi la reducerea conţinutului de sulf sub 0,3%.

V. Concluzii

— Valorificarea superioară a ţiţeiului necesită măsuri pentru perfecţionarea organizării şi modernizării rafinăriilor existente.

— Creşterea ponderii produselor comerciale de calitate superioară în detrimentul produselor reziduale va fi posibilă prin creşterea capacităţilor instalaţiilor de prelucrare secundară şi prin modernizarea instalaţiilor existente.

— Automatizarea complexă şi folosirea calculatoarelor de proces vor contribui la modernizarea prelucrării ţiţeiului şi la optimizarea funcţionării instalaţiilor.

— Folosirea celor mai activi şi selectivi catalizatori în procesele catalitice de prelucrare a ţiţeiului vor contribui la îmbunătăţirea performanţelor tehnico-economice ale rafinăriilor.

— Procesul de restructurare al prelucrării ţiţeiului presupune o participare activă şi responsabilă a specialiştilor din această ramură cu vechi tradiţii în ţara noastră.

Bibliografie

1. GARBRECHT, L. Jr., LIONELTI, A. şi BARTON, C. Jr., The Rafinery of the Future, al XII-lea congres mondial al petrolului, Huston — Texas, 1987.
2. * * * Hydrocarbon Processing, 1989, p. 70.
3. HEINRICH, G., JACQUIN, Y. şi VIDAL, A., Deep Conversion Schemes, al X-lea congres mondial al petrolului, Bucureşti, 1979.
4. OLTEANU, B., Rev. Roum. Chim., 34, nr. 1, 1989, p. 215.
5. HENNICO, A., BOURG, E. şi MANK, L., Upgrading Existing Reforming Units, Hydrocarbon Technology International, 1988.
6. PEER, R. L., DENNY, R. F., HAMAHAN, J. M. şi GILSDORF, N. L., Increased Aromatics Through Continuing Inovation, 1988, U.O.P. Technology Conference.
7. PEER, R. L., BENNET, R. W. şi BAKAS, S. T., Advances in CCR Platforming — The Second Generation, the 1988 NPRA Annual Meeting, 1988, Convention Center San Antonio, Texas.
8. MURPHY, I., Development of Reduced Crude Catalytic Cracking Technology.
9. * * * Hydrocarbon Processing, 66, sept. 1986, p. 94.
10. LANGE, P. M., MARTINOLA, F. şi OECKE, S., Hydrocarbon Processing, dec. 1985, p. 51.
11. ANDRESON, R. F., JOHNSON, J. A. şi MOWRY, The American Institute of Chemical Engineers Spring National Meeting, Houston, Texas, 1983.
12. GELIBŞTEIN, A. I. ş.a., Himiceskaia Promîşlennosti nr. 4, 1985, p. 184

Intrat în redacţie: 18.XI.1989

RADU VLĂDEA
TIBERIU ŞIMANDAN

Reacţii în cataliza cu transfer interfazic

I. Utilizarea eterilor polioxietilenici

C.Z.: 541.128

Datele prezentate demonstrează efortul făcut în direcţia aprecierii capacităţii de complexare a polietilenglicolilor cu diverşi cationi în numeroşi solvenţi. Activitatea în procesele de cataliză cu transfer interfazic (CTI) a fost investigată prin compararea PEG şi a derivaţilor cu săruri cuaternare de amoniu şi eteri coroană.

The data given below deal with the thorough studies done for the correct estimation of the polyethylene glycols (PEGs) ability of complexing with various cations in different solvents. The phase transfer catalytic activity has been studied by comparing PEG and its derivatives with quaternary ammonium salts and crown ethers.

Приводимые данные показывают усилия, приложенные в направлении оценки способности полиэтиленгликолей к образованию комплексов с разными катионами в среде многочисленных растворителей. Активность в каталитических процессах с межфазным переносом (CTI) изучалась путем сравнения ПЭГ и его производных с четвертичными солями аммония и эфирами краун.

Cataliza cu transfer interfazic este o tehnică cunoscută de conducere a reacţiilor în sinteza organică, atît pe plan mondial, cît şi la noi în ţară [1—7]. Catalizatorii de transfer interfazic frecvent utilizaţi în aceste sinteze se încadrează în cîteva categorii mari, şi anume:

— săruri cuaternare de amoniu şi de fosfoniu;
— eteri coroană şi criptaţi.

Aceşti catalizatori pot fi utilizaţi, în principiu, în sisteme lichid—lichid (L—L) apos-organice, în care procesul are loc fie după un mecanism extractiv [6] (fig. 1), fie după cel interfacial [7] (fig. 2). În cazul în care unul dintre reactanţi se găseşte în stare solidă, nedizolvată, procesul are loc în sistem solid—lichid (S—L).

Dacă se folosesc catalizatori ancoraţi de un suport (anorganic sau polimeric), procesul se numeşte „cataliză trifazică", în sistem lichid—lichid—solid (L—L—S), respectiv lichid—solid—solid (L—S—S). Într-o variantă se lucrează chiar în sistem gaz—solid (G—S) sau gaz—lichid (G—L).

În ultimul timp, cîştigă tot mai mult teren o nouă categorie de catalizatori, din clasa eterilor polioxietilenici (polietilenglicoli, PEG), datorită unor avantaje pe care le prezintă aceştia.

În principiu, utilizarea polietilenglicolilor în sinteza organică se poate clasifica astfel:

— catalizatori de transfer interfazic;

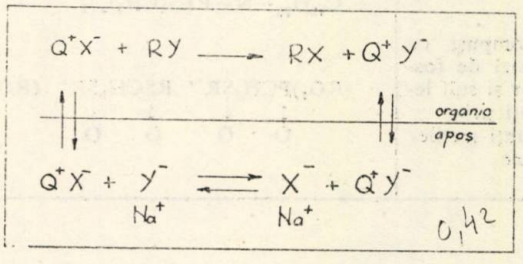


Fig. 1. Mecanismul extractiv (Starks).

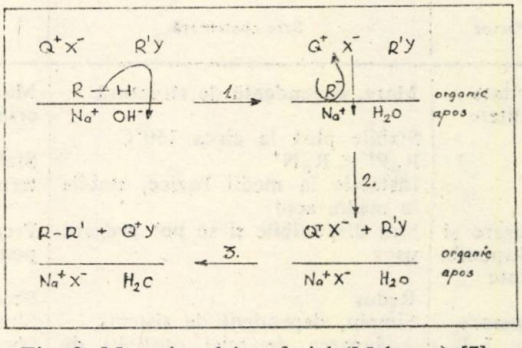


Fig. 2. Mecanismul interfacial (Makosza) [7]:
1 — deprotonare la interfaţă; *2* — detaşare de la interfaţă; *3* — reacţie chimică.

— catalizatori suportaţi („catalizatori trifazici");
— solvenţi şi cosolvenţi.

Există şi alte domenii de utilizare, dar dintre cele menţionate primele două sînt cele mai numeroase, unele potenţial aplicabile industrial.

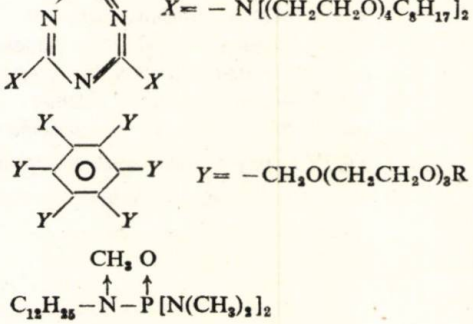
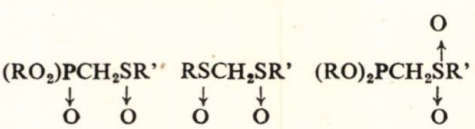
Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. TIBERIU SIMANDAN, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Colectiv de Cataliză — Timişoara.

Există numeroşi compuşi ce conţin lanţuri polieterice deschise şi care intră în categoria surfactanţilor neionici. Aceştia compuşi pot prezenta activitate catalitică în diverse sisteme, dar printr-un mecanism diferit (cataliza micelară), care nu face obiectul acestui studiu.

În tabelul 1 sînt prezentate principalele tipuri de catalizatori de transfer interfazic şi structurile lor [8]. Tabelul 2 cuprinde, comparativ, principalele caracteristici ale celor trei categorii de catalizatori.

Tabelul 1

EXEMPLE DE CATALIZATORI DE TRANSFER INTERFAZIC

Tipul catalizatorului	Structura tipică
1. Săruri cuaternare	$R_4N^+X^-$, $R_4P^+X^-$, $R_4As^+X^-$, unde R este alchil şi X (sau) benzil
2. Polieteri monociclici	18-coroană-6 şi derivaţi; Criptaţi /2,2,2/ şi derivaţi
3. Polieteri cu lanţ deschis	$R-(OCH_2CH_2)_nOR'$, $n \geq 8$; Compuşi etoxilaţi, R = alchil, H
4. N-alchil fosforamide	
5. Compuşi cu oxizi de fosfor şi sulf legaţi prin punţi metilenice	

Comparativ cu eterii coroană, avantajele cele mai substanţiale ale PEG le reprezintă costul scăzut şi netoxicitatea, activitatea mai scăzută putînd fi uşor compensată prin creşterea concentraţiei.

Utilizarea PEG drept C.T.I. se bazează pe capacitatea de complexare a ionilor metalici, urmată de extracţia acestora în faza organică. Contraionul cationului astfel extras devine disponibil pentru reacţia cu un substrat potrivit, aflat în această fază.

Pentru studii, a fost ales ionul picrat şi tiocianat, deoarece perechea de ioni care se formează este mai uşor de extras şi de urmărit colorimetric [9]. În figurile 3—4 este prezentat gradul de extracţie a tiocianatului de K în clorura de metilen, de către diverşi agenţi. Se constată că PEG cu circa 23 unităţi oxietilenice prezintă o putere de extracţie remarcabilă, comparabilă cu cea a eterilor macrociclici. De asemenea, se observă că extractibilitatea pe unitate oxietilenică este aproape constantă. Acest lucru este valabil şi în cazul monodecileterilor PEG cu mai mult de 7 unităţi oxietilenice. În timp ce PPG prezintă o activitate mai scăzută, copolimerii EO-PO (Pluronics) au o capacitate de extracţie care creşte odată cu creşterea numărului de unităţi oxietilenice.

Proprietăţile extractive depind, însă, nu numai de capacitatea de complexare, ci şi de solubilitatea în fază organică. Extracţia PEG şi a copolimerilor EO—PO este prezentată în tabelul 3.

Utilizînd drept extractant monoeterul dodecilic al PEG, se constată că este nevoie de minimum 7 unităţi OE pentru ca ionul K^+ să fie complexat eficient în faza apoasă şi complexul să fie transferat în faza organică.

Tabelul 2

COMPARAŢIE ÎNTRE CATALIZATORII UTILIZAŢI ÎN CTI [8]

Factor	Sare cuaternară	Eteri coroană, criptaţi	Polieteri cu lanţ deschis
Activitate	Mare, dependentă de structură	Mare, dependentă de structură, criptaţii > coroanele	Variabilă, depinde de structură, reacţie şi condiţii. Lipsesc date comparative.
Stabilitate	Stabile pînă la circa 150°C $R_nP^+ < R_nN^+$ Instabile la medii bazice, stabile în mediu acid	Stabile cu excepţia mediilor puternic acide	Stabile, cu excepţia mediilor puternic acide.
Preparare şi disponibilitate	Sînt disponibile şi se pot prepara uşor	Preparare mai complicată şi disponibilitate mai mică	Preparare simplă şi disponibilitate comercială largă.
Cost	Redus	Scump	Redus,
Recuperare	Simplu, dependent de sistem	Simplu, prin distilare:	Simplu necesară adăugarea apei.
Sistem L-L comparativ cu L-S	Adăugarea de mici cantităţi de apă accelerează reacţia. Pentru condiţii anhidre se foloseşte acetonitrilul	Nu este necesară adăugarea apei. Se pot utiliza sisteme anhidre. Apa poate inhiba unele reacţii	
Cationul anorganic	Nu influenţează	Cationii specifici, de obicei K^+. Depinde de catalizatori.	Na^+, K^+, Ba^{2+}. Alte variante nu s-au testat.
Alte aspecte	Se încorporează uşor chiralitatea sau diferite grupe funcţionale. Există tendinţa de emulsionare în unele cazuri.	Nu se formează emulsii.	Unele produse etoxilate pot forma emulsii.

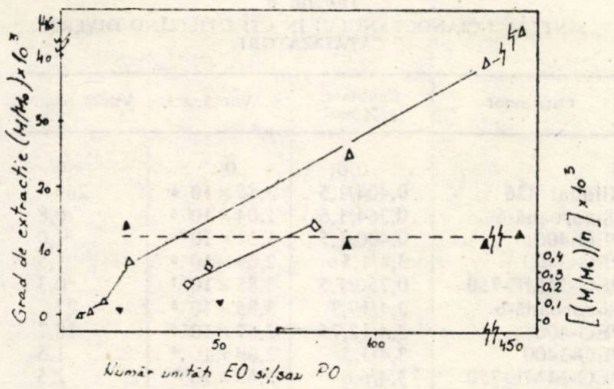


Fig. 3. Extracţia tiocianatului de potasiu în clorura de metilen cu PEG şi derivaţi. Concentraţia tiocianatului $[M] = 0{,}5$ M. Concentraţia PEG: 0,01 M:

△ — PEG; ▽ — PPG; ◇ — copolimeri PO-EO (Pluronics); □ — 18 coroana-6; ▲ — gradul de extracţie pe unitate oxietilenică; — — — — valoare medie.

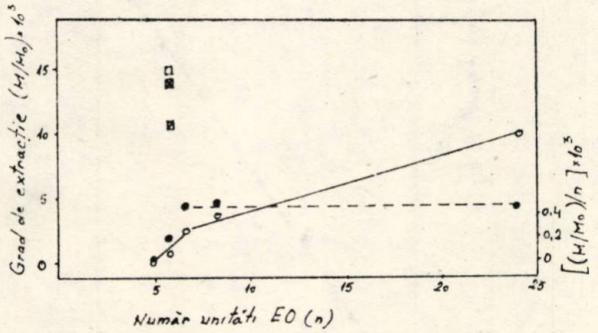


Fig. 4. Extracţia tiocianatului de potasiu în clorura de metilen cu PEG-monododecileter. Concentraţia tiocianatului $[M] = 0{,}5$ M. Concentraţia PEG: 0,01 M:

○ — PEG-monododecileteri; ● — gradul de extracţie pe unitate oxilenică; — — — — — valoare medie; □ — 18-coroana-6; ▣ — diciclohexil-18-coroana-6; ⊠ — dibenzo-18-coroana-6.

Tabelul 3

EXTRACŢIA PEG ŞI A DERIVAŢILOR ÎN CLORURĂ DE METILEN [8]

Componentă	Extras în CH_2Cl_2, %
PEG 400 ($n = 9$)	6
PEG 600 ($n = 14$)	14
PEG 1000 ($n = 23$)	27
PEG 4000 ($n = 40$)	100
$PO_{34}EO_{11}$	91
$PO_{34}EO_{45}$	95
$PO_{34}EO_{282}$	93
$C_{12}H_{25}EO_{25}-H$	93

Pe baza datelor experimentale realizate prin studii de RMN şi difracţie de raze X, s-au tras concluzii âsupra existenţei unor conformaţii în zig-zag la mase moleculare medii mici şi a unor conformaţii sinuoase la mase mai mari [10]. S-a stabilit că, în stare cristalină, PEG are o structură elicoidală cu 7 unităţi OE şi 2 răsuciri, iar în stare elongată adoptă o structură planară, în zig-zag [11—13].

Modelul molecular (Corey-Pauling-Koltum) bazat pe aceste date indică faptul că structura elicoidală este convenabilă pentru expunerea atomilor de oxigen speciei cationice şi poate adopta foarte uşor o conformaţie asemănătoare cu 18—C—6, în urma unei uşoare rotaţii a legăturilor.

Proprietăţile hidrofobe ale derivaţilor PEG cu masă moleculară mare, demonstrate de extractibilitatea foarte bună în clorura de metilen, implică faptul că conformaţia elicoidală este energetic favorizată într-un solvent organic. În lumina acestor date, eterii polioxietilenici cu lanţ deschis manifestă o capacitate extractivă bună pentru speciile cationice, datorită conformaţiei elicoidale adoptată chiar şi în stare lichidă sau cationii pot provoca realizarea unei structuri elicoidale energetic favorizată în scopul complexării. În cazul PPG, s-a confirmat o structură neplanară cu lanţ în zig-zag, datorită efectului steric provocat de grupările metil [14], ceea ce explică capacitatea de extracţie mai scăzută a acestor compuşi.

S-a constatat experimental că proprietăţile PEG depind şi de natura grupărilor funcţionale cu care se substituie grupările hidroxil finale. Astfel, în tabelul 4, sînt date constantele de stabilitate pentru complecşii cu NA^+ ai PEG şi ai unor derivaţi de PEG [15].

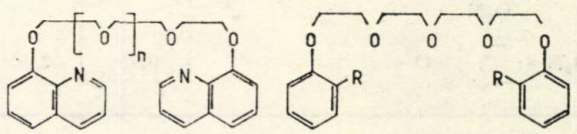
Se constată că valorile lg K1 sînt mai mici pentru derivaţi decît pentru PEG iniţial, şi anume:

$$-H > -CH_3 > -C_2H_5 > -\bigcirc$$

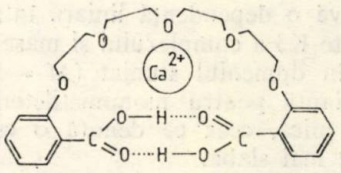
rezultînd că efectul electronic creat de grupările terminale joacă un rol relativ mic într-un lanţ OE lung.

Valoarea $\overline{M}_{min}$ pentru realizarea complexării Na^+ s-a determinat a fi în jur de 150—200. La aceeaşi concluzie s-a ajuns studiindu-se efectul provocat de grupările terminale de tip fenoxid substituite la nucleu (tabelul 5).

Studiindu-se efectul de complexare a unor compuşi cu lanţ deschis de forma [16]:



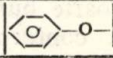
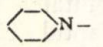
s-a ajuns la concluzia că natura grupărilor finale poate avea un rol important în procesul de chelatizare, atît prin împiedicare sterică, cît şi prin efecte electronice:



Corelarea datelor privind capacitatea de complexare cu calitatea de catalizator de transfer interfazic a fost studiată în cazul PEG cu mase molare medii diferite, monometil şi dimetileteri, comparativ cu eterii coroană [17]. Datele cantitative obţinute pentru complexarea cationului de Na în metanol anhidru sînt prezentate în figurile 5 şi 6,

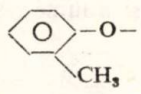
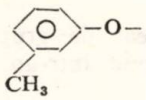
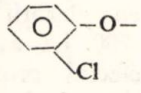
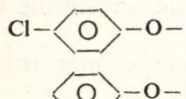
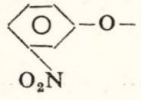
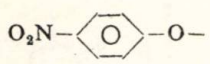
Tabelul 4

CONSTANTELE DE STABILITATE ALE COMPLECŞILOR CU Na+ AI PEG ŞI DERIVAŢILOR LUI

Masa moleculară medie	lg K_1				
	—H	CH_3O—	C_2H_5O—		
200	1,64			0,50	—
300	2,02	1,55	1,25	1 05	1,16
400	2,26			1,49	1,51
600	2,59	2,09	1,99	1,87	
1 000	2,88	2,55	2,48	2,37	2,46
1 500	3,09	2,89	2,80	2,68	
2 000	3,28	3,08	3,05	2,81	3,08

Tabelul 5

EFECTUL SUBSTITUENŢILOR ASUPRA CONSTANTEI DE STABILITATE ALE COMPLECŞILOR CU Na+ AI PEG ŞI DERIVAŢILOR LUI

Substituent	log K_1	
	$\overline{M}_1 = 300$	$\overline{M} = 1\,000$
	1,08	2,40
	1,04	—
	0,97	—
	0,94	—
	1,04	2,34
	0,95	2,30

precum şi în tabelul 6, pentru sinteza 1-cianoctanului, conform reacţiei:

$$C_8H_{17}Cl + NaCN \xrightarrow{cat.} C_8H_{17}CN + NaCl$$

Se observă o dependenţă liniară între constanta de stabilitate K3 a complexului şi masa moleculară, cel puţin în domeniul studiat (M = 500—14000). Curba obţinută pentru monometileteri are panta puţin mai mică, ceea ce denotă o capacitate de complexare mai slabă.

Aceste rezultate diferă de cele obţinute printr-un studiu similar cu eterii coroană. În cazul eterilor coroană, se observă un maxim în ceea ce priveşte capacitatea de complexare la 18-coroana-6, care posedă 6 atomi de oxigen [18, 19]. De altfel, acest lucru nu este surprinzător, ţinînd cont de preferinţa de coordinare cu 6 atomi de oxigen a cationului de Na [20]. Lipsa oricăror puncte de inflexiune

Tabelul 6

SINTEZA 1-CIANOCTANULUI ÎN CTI UTILIZÎND DIVERŞI CATALIZATORI

Catalizator	Cantitate, g/% mol	Viteză, s^{-1}	Viteză relativă
—	0/0(	0	0
Aliquat 336	0,404/1,5	$3,85 \times 10^{-4}$	269
18-coroană-6	0,264/1,5	$1,04 \times 10^{-6}$	0,8
PEG-400	0,400/1,5	$1,34 \times 10^{-6}$	1,0
PEG-3400	3,4/1,5	$2,09 \times 10^{-6}$	1,5
PEG-MME-750	0,750/1,5	$3,85 \times 10^{-7}$	0,3
18-coroană-6	3,4/19,3	$3,85 \times 10^{-5}$	27
PEG-400	3,4/12,75	$2,67 \times 10^{-5}$	18,7
PEG-3400	3,4/1,5	$2,09 \times 10^{-6}$	1,5
PEG-MME-750	3,4/6,8	$3,63 \times 10^{-6}$	2,5

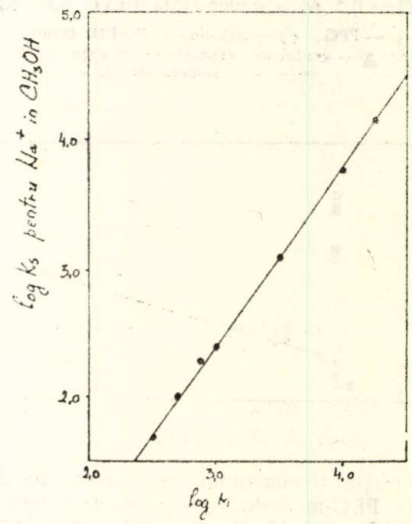


Fig. 5. Legarea cationului de sodiu cu PEG în funcţie de masa moleculară medie.

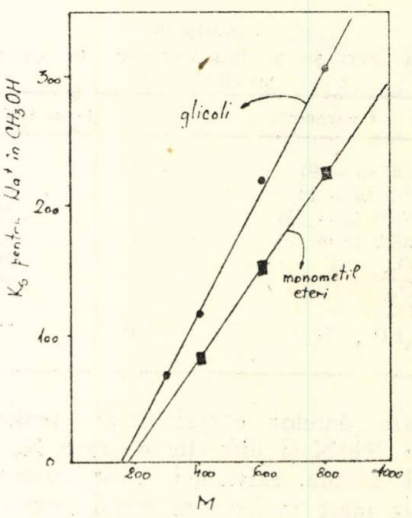


Fig. 6. Legarea cationului de sodiu cu PEG-monometileteri în funcţie de masa moleculară medie.

pe curbele obţinute pentru PEG indică lipsa preferinţei pentru o anumită lungime de lanţ. Din datele cinetice prezentate se constată că, dacă în sistem există acelaşi număr de centre active de chelaiztare, rezultă acelaşi efect catalitic. Deci, o moleulcă de eter coroană, respectiv o moleculă de PEG-

3400, transportă cîte un singur ion, la un momendat. Cu alte cuvinte, eterii coroană şi PEG, folosiţi în aceeaşi concentraţie, manifestă activităţi similare. Aliquot 336 prezintă o activitate mai mare atît faţă de eterii coroană, cît şi faţă de PEG [17].

Aplicaţiile PEG în sinteze în cataliza cu transfer interfazic sînt numeroase. Se pot aminti reacţiile cationului de arildiazoniu [21, 22], oxidări cu permanganat de potasiu [23] şi cu dicromat de potasiu [24, 25], substituţii diverse [26, 27], metilarea glicolilor [28], sinteze de eteri [29], aminoliza esterilor [30], reacţii de condensare în cataliza bazică [31], reacţii de eliminare [32], precum şi, în mod curios, atît reducerea esterilor [33], cît şi inhibarea reducerii cetonelor cu borohidrura [34], şi multe altele.

În concluzie, PEG şi derivaţii au un rol tot mai important în procesele în cataliza cu transfer interfazic, fiind elucidată şi o serie de aspecte teoretice legate de mecanismele de acţionare. Aceste concluzii teoretice pot contribui la realizarea unor aplicaţii sintetice cu importanţă industrială.

Bibliografie

1. STARKS, C. M., „Phase Transfer Catalysis. New Chemistry, Catalysts and Applications", A.C.S. Symp. Series 326, American Chemical Society, Washington D.C., 1987.
2. DEHMLOW, E. V. şi DEHMLOW, S. S., „Phase Transfer Catalysis", Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
3. VLASSA, M., STRĂJESCU, M., KEZDI, M. şi TEODOR, F., „Cataliza prin transfer interfazic. Aplicaţii în chimia organică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983.
4. VLASSA, M. şi KEZDI, M., J. prakt. Chemie, **329**, nr. 1, 1987, p. 141.
5. UNGURENAŞU, C. şi COTZUR, C., Polymer Bull., **14**, 1985, p. 411.
6. STARKS, C., J. Am. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 195.
7. MAKOSZA, M., Pure Appl. Chem., **43**, 1975, p. 439.
8. YANAGIDA, S., TAKAHASHI, K. şi OKAHARA, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **50**, nr. 6, 1977, p. 1 386.
9. STARKS, C., Chemtech., 1980, p. 110.
10. ROSCH, M., „Nonionic Surfactants" (ed. M. J. Schick), Marcel Dekker, New York, 1967, p. 753.
11. TAKAHASHI, Y. şi TADOKORO, H., Macromolecules, **6**, 1973, p. 672.
12. TADOKORO, H., CHATANI, Y., YOSHIHARA, T., TAHARA, S. şi MURAHASHI, S., Macromol. Chem., **73**, 1964, p. 109.
13. TAKAHASHI, Y., SUNIDA, J. şi TADOKORO, H., Polym. Reprints Jpn., **21**, 1972, p. 497.
14. CESARI, M., PERGO, G. şi MARCONI, V., Makromol. Chem., **94**, 1966, p. 194.
15. TOKE, L., SZABO, G. T. şi ARANYOSI, K., Acta Chim. Acad. Sc. Hung., **100**, 1979, p. 257.
16. VOGTLE, F. şi SIEGER, H., Angew. Chem., **89**, nr. 6, 1977, p. 410.
17. GOKEL, G. W., GOLI, D. M. şi SCHULTZ, R. A., J. Org. Chem., **48**, 1983, p. 2 837.
18. LAMB, J. D., IZATT, R. M., CHRISTENSEN, J. J. şi EATOUGH, D. J., „Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds" (ed. G. A. Melson), Plenum Press, New York, 1979, p. 145.
19. LAMB, D. J., IZATT, R. M., SWAIN, C. S. şi CHRISTENSEN, J. J., J. Am. Chem. Soc., **102**, 1980, p. 475.
20. SCHULTZ, R. A., DISHONG, D. M. şi GOKEL, G. W., J. Am. Chem. Soc., **104**, 1982, p. 625.
21. BARTSCH, R. A. şi JURI, P. N., Tetrahedron Lett., 1979, p. 407.
22. BARTSCH, R. A. şi YANG, I. W., Tetrahedron Lett., 1979, p. 1 203.
23. LEE, D. G. şi CHANG, V. S., J. Org. Chem., **43**, 1978, p. 2 532.
24. SANTANIELLO, E. şi FERRABOSCHI, P., Synthesis, 1980, p. 1980
25. SANTANIELLO, E., MANZOCCHI, A. şi SOZZANI, P., Tetrahedron Lett., 1979, p. 4 581.
26. YANAGIDA, S., NOJI, Y. şi OKAHARA, M., Tetrahedron Lett. 1977, p. 2 893.
27. BALASUBRAMANIAN, D., SUKUMAR, P. şi CHANDANI, B.i Tetrahedron Lett., 1979, p. 3 543.
28. ZUPANCIC, B. B. şi SOPCIC, M., Synthesis, 1979, p. 123.
29. ANGELETTI, E., TUNDO, P. şi VENTURELLO, P., J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1**, 1982, p. 1 137.
30. HOGAN, J. C. şi GANDOUR, R. D., J. Am. Chem. Soc., *102*, 1980, p. 2 865.
31. ZUPANCIC, B. şi KOKALY, M., Synthesis, 1981, p. 913.
32. KIMURA, Y. şi REGEN, S. L., J. Org. Chem., **47**, 1982, p. 2 493.
33. SANTANIELL O, E., MANZOCCHI, A. şi FERRABOSCHI, P., Polym. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., **23**, 1982, p. 192.
34. HIRO, A., NAKAHAMA, S., TAKAHASHI, M., MACHIZUKI, H. şi YAMAZAKI, M., Makromol. Chem., **179**, 1978, p. 2 343.

Intrat în redacţie: 2.II.1990

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A m-CUMARATULUI DE BISMUT

Brevet RO nr. 98 060

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a unui compus fenilpropanic cu bismut cu efect antiseptic, utilizabil în tratamentul ulcerului gestric.

Produsul obţinut este *m*-cumaratul de bismut, obţinut prin reacţia dintre acidul *m*-cumaric şi hidroxidul de bismut, cu un conţinut de Bi^+ de 53,10%.

Activitatea antiseptică, stabilită după un model experimental in vitro, este, în medie, de 68,3%, de aproximativ 3 ori mai mare faţă de cea stabilită pentru acidul *m*-cumaric şi substanţele de referinţă.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

– lărgeşte gama produselor terapeutice destinate tratamentului ulcerului gastric;

– procedeul de obţinere este uşor de realizat şi foloseşte reactivi accesibili.

Cerere de brevet nr.: 128 646 Titular: Institutul de Medicină
Data înregistrării: 16.06.87 şi Farmacie, Tîrgu-Mureş
Data publicării: 29.09.89
Int. Cl[4].: C 07 C 1/00;
A 61 K 31/29

ION SEBE
IULIA ALEXANDRESCU

Coloranţi oxazinici bazici

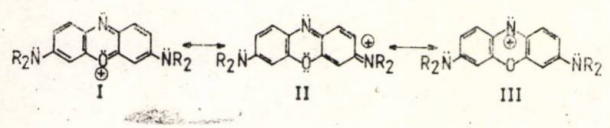
C.Z: 667.622.1

Se prezintă sinteza unor coloranţi oxazinici bazici, prin condensarea m-*N,N-dimetil-aminofenolului şi* m-*N,N-dietilaminofenolului, cu nitrozoderivaţii N,N-dimetilanilinei şi N,N-dietilanilinei, la* p*H 2. Structura coloranţilor sintetizaţi a fost verificată prin spectroscopie în IR, iar calităţile tinctoriale, prin vopsirea fibrelor PNA.*

The synthesis of basic oxasinic dyes by the condensation of the m-N-dimethyl-aminophenol and m-N,N-diethylaminophenol, with N,N-dimethylaniline and N,N-diethylaniline nitroderivatives, at a pH 2, are presented. The structure of the synthesized dyes was studied by IR spectroscopy and the tinctorial qualities were studied by the dyeing of the PNA fibers.

Описан синтез оксазиновых основных красителей путем конденсации м-N,N-диметиламинофенола и м-N,N-диэтиламинофенола с нитрозопроизводными N,N-диметиланилина и N,N-диэтиланилина, при pH=2. Строение синтезированных красителей было проверено при помощи ИК спектроскопии, а их красящие свойства — путем окрашивания полиакрилонитрильных волокон.

Coloranţii oxazinici bazici (I) derivaţi de la fenoxazină prin introducerea unor grupe amino, alchilamino, dialchilamino, arilamino sau hidroxi drept auxocromi, în poziţiile 3 şi 7, au sarcina distribuită între auxocrom şi heteroatom, prezentînd mai multe structuri limită:



I II III

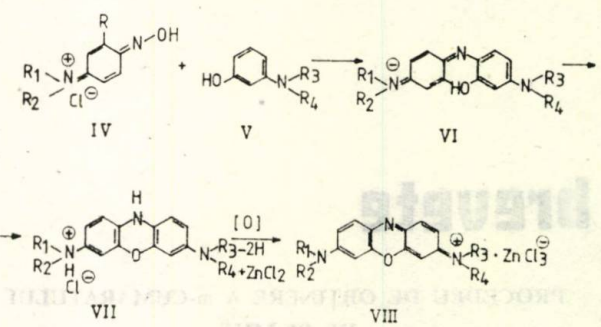
structuri analoage cu cele prezente în coloranţii difenilmetanici [1].

Coloranţii oxazinici bazici vopsesc lîna, mătasea naturală şi bumbacul în nuanţe roşii, violete, albastre sau verzi, strălucitoare [2]. În general, sînt utilizaţi pentru vopsirea în nuanţe de albastru a fibrelor poliacrilonitrilice [3] în băi de vopsire acide, neutre sau slab alcaline (*p*H: 3—8), la temperaturi între 40—120°C, de preferinţă între 80—120°C [4].

De asemenea, se utilizează în medicină, avînd activitate bacteriostatică in vitro asupra diverselor tipuri de bacterii [5], colorînd şi încetinind evoluţia tumorilor [6], precum şi în alte domenii, ca de exemplu la obţinerea plăcilor galvanice lustruite din cupru [7], la obţinerea amestecurilor de răşini naturale fotosensibile [8] etc.

Dr. chim. ION SEBE şi ing. IULIA ALEXANDRESCU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În lucrarea de faţă se prezintă sinteza coloranţilor cu formula generală VIII, prin condensarea *m*-aminofenolului, a N,N,-dimetil-*m*-aminofenolului, şi a N,N,-dietil-*m*-aminofenolului cu *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilină, *p*-nitrozo-N,N-dietilanilină şi 4-nitrozo-3-clor-N, N-β-hidroxietilanilină, conform succesiunii de reacţii:



IV V VI

VII VIII

VIII_1 R = H; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$

VIII_2 R = H; $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = C_2H_5$

VIII_3 R = H; $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_2H_5$

VIII_4 R = H; $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = H$

VIII_5 R = H; $R_1 = R_2 = C_2H_5$; $R_3 = R_4 = H$

VIII_6 R = Cl; $R_1 = R_2 = C_2H_4OH$; $R_3 = R_4 = CH_3$

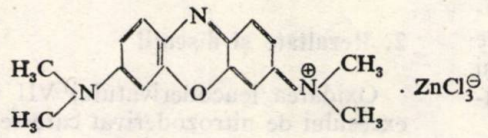
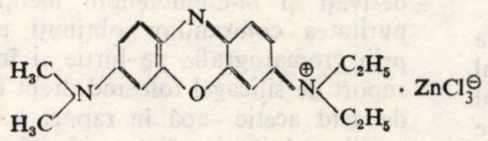
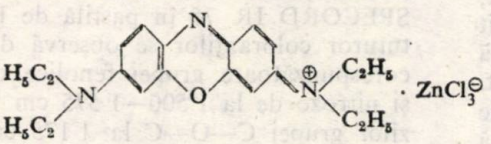
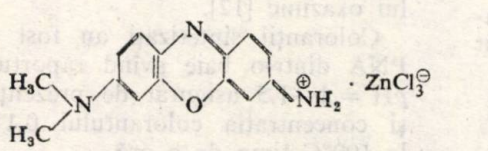
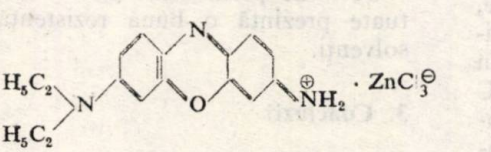
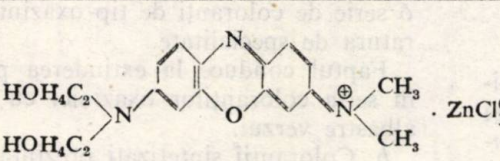
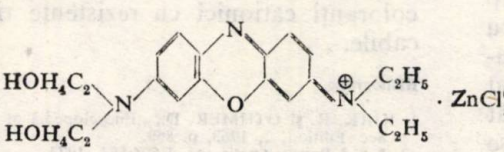
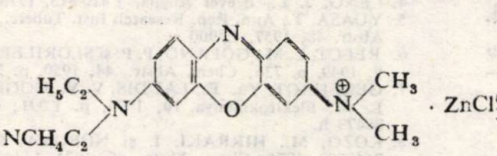
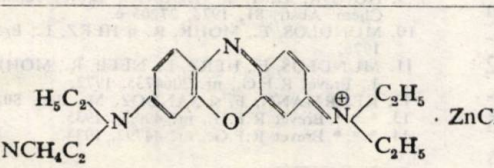
VIII_7 R = Cl; $R_1 = R_2 = C_2H_4OH$; $R_3 = R_4 = C_2H_5$

VIII_8 R = H; $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_2H_4CN$; $R_3 = R_4 = CH_3$

VIII_9 R = H; $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = C_2H_4CN$; $R_3 = R_4 = C_2H_5$

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR VIII_{1-9}

Colorant	Formula	pH	Timp, min	Temp. de reacție, °C	η, %	Culoarea pe PNA
VIII_1		4,5	30	75	75	albastru verzui
VIII_2		4,5	30	75	97	albastru verzui
VIII_3		4,5	30	75	85,7	albastru
VIII_4		4,5	30	75	89	albastru
VIII_5		4,5	30	75	85	albastru
VIII_6		2	50	90	94,9	albastru verzui deschis
VIII_7		2	50	90	90,5	albastru verzui deschis
VIII_8		2	50	90	88,7	albastru verzui
VIII_9		2	50	90	87,3	albastru verzui

1. Partea experimentală

A. *Sinteza N,N-dimetil-m-aminofenolului şi N,N-dietil-m-aminofenolului V*

N,N-dimetil- şi N,N,-dietil-*m*-aminofenolul se obţin prin: nitrarea N,N,-dimetil-, respectiv, N,N-dietilanilinei [2, 3, 4], reducerea *m*-nitro-N,N-dimetil-, respectiv, *m*-nitro-N,N-dietilanilinei obţinute [2, 3, 4, 9], diazotarea acestora [2, 3, 4, 9, 10] şi hidroliza [2—4, 9—11] sărurilor de diazoniu rezultate.

B. *Sinteza nitrozoderivaţilor* IV_{1-5}

Se introduc 0,5 moli N,N-dialchilanilină, peste 125 ml acid clorhidric concentrat, apoi 100 ml soluţie saturată de clorură de sodiu şi amestecul se răceşte la 0°C. Peste soluţia astfel obţinută se adaugă, prin picurare şi agitare timp de cinci ore, o soluţie de 0,55 moli nitrit de sodiu, în 80 ml apă, menţinînd temperatura între 0 şi 5°C. La sfîrşit se mai adaugă încă 5 g clorură de sodiu, se agită încă 15 min, apoi se filtrează precipitatul obţinut. Precipitatul obţinut se introduce în 100 ml soluţie saturată de clorură de sodiu, iar suspensia obţinută se filtrează şi se tasează bine pentru îndepărtarea cît mai avansată a apei, apoi se usucă la temperatura camerei. Se obţin nitrozoderivaţi cu randament de 94—96%.

C. *Sinteza nitrozoderivaţilor* VIII_{6-9}

Se adaugă o soluţie de 1,38 g (0,025 moli) $NaNO_2$ în 5 ml apă la 0—5°C timp de o oră, cu agitare, într-o soluţie de 0,025 moli 3-clor-N,N-di-β-hidroxietilanilină respectiv N-etil-N-β-cianoetilanilină în 10 ml HCl 35% şi 7,5 ml apă. Se agită la 0—5°C timp de 2 h. Se obţine o suspensie acidă de nitrozoderivat, care se foloseşte ca atare la sinteza coloranţilor VIII_{6-9}.

D. *Sinteza coloranţilor* VIII_{1-5}

Un amestec de 0,0165 moli *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilină, respectiv *p*-nitrozo-N,N-dietilanilină şi 0,01 moli *m*-N,N-dialchilaminofenol, respectiv, *m*-aminofenol, în 10 ml soluţie CH_3COOH 40%, se încălzeşte la 75°C şi se menţine la 70—75°C timp de 30 min. Amestecul de reacţie se diluează cu 75 ml apă, se filtrează pentru îndepărtarea insolubilelor, iar filtratul este răcit la 0—5°C şi salifiat cu 7,5 g NaCl şi 1 g $ZnCl_2$. Colorantul precipitat este filtrat şi apoi purificat. Pentru purificare, se dizolvă în 200 ml apă, se adaugă cărbune activ, se fierbe o jumătate de oră şi se filtrează la cald. Filtratul este răcit şi salifiat cu NaCl şi $ZnCl_2$, iar colorantul precipitat este filtrat şi uscat la 70—80°C. Randamentele sînt trecute în tabelul 1.

E. *Sinteza coloranţilor* VIII_{6-9}

La suspensia de nitrozoderivat obţinută prin nitrozarea 3-clor-N,N-di-β-hidroxietilanilinei, respectiv, a N-etil-N-β-cianoetilanilinei se adaugă 0,02 moli *m*-dialchilaminofenol şi se aduce *p*H-ul la valoarea 2 prin adăugare de soluţie NH_3 25%. După agitare la temperatura camerei timp de 10 min, amestecul de reacţie se încălzeşte la 90°C şi se menţine la această temperatură timp de 30 min. După aceea, se diluează cu 75 ml apă, se răceşte la 50°C, se filtrează, iar filtratul răcit la 0—5°C se salifiază cu 12,5 g NaCl şi 1,5 g $ZnCl_2$, se filtrează şi se usucă la 70—80°C. Randamentele sînt date în tabelul 1.

2. Rezultate şi discuţii

Oxidarea leucoderivatului VII se face pe seama excesului de nitrozoderivat care se reduce la amină.

Desfăşurarea reacţiei de condensare dintre nitrozoderivaţi şi *m*-aminofenolii menţionaţi, precum şi puritatea coloranţilor obţinuţi a fost controlată prin cromatografie pe hîrtie şi în strat subţire pe suport de silicagel folosind drept eluent un amestec de acid acetic—apă în raport 1:4. Structura coloranţilor obţinuţi a fost verificată prin spectroscopie în IR, spectrele fiind efectuate cu un spectrometru SPECORD IR 75 în pastilă de KBr. În spectrele tuturor coloranţilor se observă dispariţia benzilor corespunzătoare grupei fenolice de la 3 600 cm^{-1} şi nitrozo de la 1 500—1 575 cm^{-1} şi apariţia benzilor grupei C—O—C la 1 175 cm^{-1} şi —C=N— foarte intense la 1 690 cm^{-1} corespunzătoare ciclului oxazinic [12].

Coloranţii sintetizaţi au fost aplicaţi pe fibre PNA dintr-o baie avînd raportul de flotă 1:20, *p*H = 1—1,5 asigurat de prezenţa acidului acetic şi concentraţia colorantului 0,1%, prin fierbere la 100°C timp de o oră.

Testările preliminare au arătat că vopsirile efectuate prezintă o bună rezistenţă la spălat şi la solvenţi.

3. Concluzii

a. Utilizînd metode consacrate au fost sintetizaţi o serie de coloranţi de tip oxazinic necitaţi în literatura de specialitate.

Faptul conduce la extinderea paletei coloristice în seria coloranţilor oxazinici cu nuanţe albastre-albastre verzui.

b. Coloranţii sintetizaţi prezintă afinitate pentru suporturi de tip acrilonitrilic comportîndu-se drept coloranţi cationici cu rezistenţe tinctoriale remarcabile.

Bibliografie

1. KIRK, R. şi OTHMER, D., „Encyclopedia of Chemical Technology", Sec. Edition, 2, 1963, p. 859.
2. * * * Brevet Anglia, nr. 1 504 564, 1974.
3. * * * Brevet Anglia, nr. 1 488 609, 1974.
4. LENG, J. L., Brevet Anglia, 1 410 815, 1975.
5. YUASA, T., Ann. Rep. Research Inst. Tuberc., 11, 1953, p. 265; Chem. Abstr. 48, 1957, 12 900 e.
6. REECT, L. M., GOLAND, P. P. şi SLORILER, A. H., Cancer Research 9, 1949, p. 736; Chem. Abstr., 44, 1950, p. 2 637.
7. GEREUROT, Yu. E., LAUDIS, V. V., GOGEL, T. L. şi VAISBURD, L. A., Elektrokhimiya, 10, 1974, p. 1 091; Chem. Abstr. 81, 1974, 98479 h.
8. KOZO, M., HIRRAKI, I. şi NOBUYA, O., Brevet Japan Kokai 7640202, 1976; Chem. Abstr., 85, 1976, 134433 g.
9. HONDA, H. I. şi HIDEAKI, Brevet Japan Kokai 7403928, 1974; Chem. Abstr. 81, 1974, 27205 e.
10. MUNDLOS, E., MOHR, R. şi HERZ, L., Brevet R.F.G., nr. 2065887, 1976.
11. MUNDLOS, E., HERZ, L., NEEB, R., MOHR, R. şi OSTERMERER, J., Brevet R.F.G., nr. 2064735, 1972.
12. KEHRMANN, F. şi SANDOZ, M., Ber., 50, 1917, p. 1667.
13. * * * Brevet R.F.G., nr. 49060, 1935.
14. * * * Brevet R.F.G., nr. 44792, 1934.

ntrat în redacţie: 13.IV.1988

ȘTELIAN PETRESCU

Calculul echilibrului solid — lichid la dizolvarea soluțiilor solide de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$

C.Z.: 541.123.2:66.061.1

Se analizează posibilitățile de concentrare a soluțiilor solide cu serie continuă de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$, prin dizolvare în apă, într-o singură treaptă și în mai multe trepte. Studiul efectuat are la bază calculul echilibrului solid—lichid prin metoda grafică și datele de echilibru pentru sistemul ternar K_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O la temperatura de 25°C și presiune atmosferică. Rezultatele obținute pun în evidență performanțele sistemului analizat.

The possibilities of upgrading the solid solutions of the $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ type by dissolution in water both in a single or in several stages are analysed. The study is based on the calculation of the solid-liquid balance by the diagram method and on the equilibrium data for the K_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O system at a temperature of 25°C and at atmospheric pressure. The obtained results emphasize the performances of the analysed system.

Рассматриваются возможности концентрирования твёрдых растворов непрерывного ряда типа $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ путём одноступенчатого и многоступенчатого растворения в воде. В основу проведённого исследования положен расчет равновесия твёрдое тело-жидкость при помощи графического метода и равновесные данные для тройной системы K_2SO_4 — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O при температуре 25°Ц и атмосферном давлении. Полученные результаты выявили достоинства рассмотренной системы.

În cadrul unor lucrări anterioare [1—3] s-au întreprins o serie de cercetări teoretice și experimentale pentru a stabili, o tehnologie de obținere a sulfatului de potasiu din clorură de potasiu și sulfat de amoniu, prin dublu schimb. Datele de echilibru solid—lichid, pentru acest proces, au arătat că, la temperatura de 25°C și presiunea atmosferică, faza solidă obținută este o soluție solidă cu serie continuă de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$) [4].

Studiul echilibrului solid—lichid pentru sistemul $K^+, NH_4^+ \,||\, Cl^-, SO_4^{2-}$—$H_2O$ evidențiază faptul că, obținerea unor soluții solide cu concentrații mari în ionul potasiu duc, la grade de separare mici pentru potasiu și, în același timp, la concentrații mari ale ionului potasiu în faza lichidă. Asigurarea condițiilor necesare pentru obținerea unor grade de separare mari ale ionului potasiu, implică grade de separare mari și pentru ionul NH_4^+. Ca urmare, soluțiile solide rezultate sînt mai diluate în potasiu [2]. Concentrarea acestor soluții solide poate fi realizată, așa cum arată datele de echilibru solid-lichid existente în literatură, pentru sistemul ternar K_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O [5], prin dizolvare în apă la temperatura de 25°C și presiunea atmosferică.

În această lucrare, utilizînd metoda grafică de calcul pentru echilibrul de fază solid—lichid [6—10], se stabilesc, pe baza datelor de echilibru ale sistemului menționat, posibilitățile maxime de concentrare în ionul potasiu a soluțiilor diluate de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$, prin dizolvarea acestora în apă.

1. Metoda de calcul al echilibrului

După cum s-a precizat anterior, pentru calculul echilibrului procesului de dizolvare a soluțiilor solide de sulfat de potasiu și sulfat de amoniu, s-a ales metoda grafică. Metoda grafică constă în construirea diagramei de calcul, cu ajutorul datelor de echilibru pentru sistemul respectiv, și preluarea din diagramă, a valorilor concentrațiilor componenților din faza lichidă și faza solidă, aflate în echilibru, la diferite valori ale compoziției sistemului inițial. Valorile obținute pentru concentrații permit stabilirea influenței compoziției inițiale a sistemului asupra gradelor teoretice de dizolvare pentru componenți și, totodată, stabilirea performanțelor procesului respectiv [6—10].

Dr. ing. ȘTELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Chimie Industrială.

În cazul procesului de dizolvare a soluțiilor solide binare cu serie continuă, constituite din componenții K_2SO_4 și $(NH_4)_2SO_4$ diagrama de calcul reprezentată grafic în figura 1 conține linia de echilibru $K\,l_1,\ l_2,\ l_3,\ l_4,\ l_5,\ l_6,\ M$ conode $l_{1s_1},\ l_{2s_2},\ l_{3s_3},\ l_{4s_4},\ l_{5s_5},\ l_{6s_6}$ și drepte ale procesului de dizolvare pentru mai multe compoziții ale sistemului inițial. Coordonatele punctelor $s_1,\ s_2,\ s_3,\ s_4,\ s_5,\ s_6$ dau compoziția fazelor solide în componenții K_2SO_4 și $(NH_4)_2SO_4$, în echilibru cu fazele lichide a căror compoziție este dată de coordonatele punctelor $l_1,\ l_2,\ l_3,\ l_4,\ l_5,\ l_6$. Punctul S_{01} și punctele $P_1,\ P_2,\ P_3,\ P_4,\ P_5$ caracterizează compoziția sistemului inițial.

O soluție solidă având compoziția dată de S_{01} prin dizolvare într-o cantitate de apă corespunzătoare punctului P_1 va forma o fază lichidă și una solidă cu compozițiile date de punctele l_1 și s_1. Dizolvarea aceleiași soluții solide, cu o cantitate mai mare de apă pînă la atingerea punctului P_2, duce la obținerea unei faze lichide și solide având compoziția corespunzătoare coordonatelor punctelor l_2 și s_2. Se poate constata că, prin adăugare de apă în cantitate din ce în ce mai mare, soluția solidă își modifică continuu compoziția, respectiv se concentrează în componentul K_2SO_4.

Compoziția sistemului inițial poate fi redată prin concentrația unuia dintre cei doi componenți ai soluției solide inițiale și prin raportul masic al apei și soluției solide inițiale. În cazul general al unei soluții solide formată din componenții AN și BN,

$$\bar{X}^0_{AN,s} = \frac{m^0_{AN,s}}{m^0_s} \tag{1}$$

$$R = \frac{m^0_{H_2O}}{m^0_s}$$

sau:

$$\bar{X}^0_{AN,s} = \frac{m^0_{AN,s}}{m^0_s}$$

$$R = \frac{\bar{X}^0_{AN,s} - \bar{X}^0_{AN,am}}{\bar{X}^0_{AN,am}} \tag{2}$$

în care $\bar{X}^0_{AN,am}$ reprezintă concentrația componentului AN din sistemul inițial.

Pentru studiul influenței compoziției sistemului inițial asupra gradelor de dizolvare la echilibru a componenților AN și BN este necesară stabilirea relațiilor de calcul a acestor mărimi. Conform relațiilor de definiție a gradului de dizolvare [7] se poate scrie:

$$\eta_{AN} = \frac{m_{AN,l}}{m^0_{AN,s}} \tag{3}$$

$$\eta_{BN} = \frac{m_{BN,l}}{m^0_{BN,s}} \tag{4}$$

în care:

$m_{AN,l}$ și $m_{BN,l}$ reprezintă masa de component AN și respectiv BN care a trecut în faza lichidă;

$m^0_{BN,s}$ — masa de component BN din soluția solidă inițială.

Avînd în vedere că masa fazei lichide rezultată în urma dizolvării componenților AN și BN are expresia:

$$m_l = m^0_{H_2O} + m^0_{AN,s}\cdot\eta_{AN} + m^0_{BN,s}\cdot\eta_{BN} \tag{5}$$

și că:

$$m_{AN,l} = m_l\cdot\bar{X}_{AN,l} \tag{6}$$

$$m_{BN,l} = m_l\cdot\bar{X}_{BN,l} \tag{7}$$

rezultă pentru gradele de dizolvare ale componenților AN și BN la echilibru, relațiile următoare:

$$\eta_{AN} = \frac{R\cdot\bar{X}_{AN,l}}{\bar{X}^0_{AN,s}(1 - \bar{X}_{AN,l} - \bar{X}_{BN,l})} \tag{8}$$

$$\eta_{BN} = \frac{R\cdot\bar{X}_{BN,l}}{\bar{X}^0_{BN,s}(1 - \bar{X}_{AN,l} - \bar{X}_{BN,l})} \tag{9}$$

în care:

$\bar{X}_{AN,l}$ și $\bar{X}_{BN,l}$ sînt concentrațiile la echilibru ale componenților AN și BN din faza lichidă.

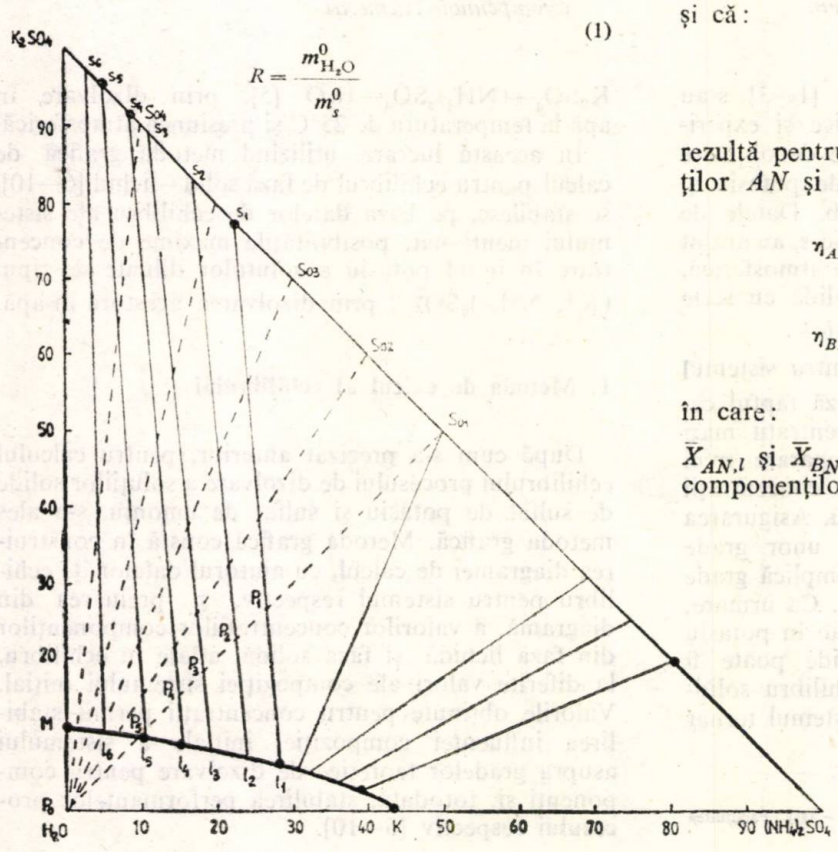


Fig. 1. Diagrama de calcul pentru sistemul $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$, p = 1 atm, T = = 25°C.

2. Rezultate şi discuţii

Utilizînd datele de echilibru pentru sistemul ternar K_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O, la temperatura de 25°C şi presiunea de 1 atm, s-a reprezentat grafic diagrama de calcul care este prezentată în figura 1.

Prin interpolare grafică s-au trasat pe diagramă încă şase conode şi cinci drepte de dizolvare. Dreptele de dizolvare sînt marcate cu P_0S_1, P_0S_2, P_0S_3, P_0S_4 şi P_0S_5 şi corespund soluţiilor solide iniţiale cu concentraţia de 50; 60; 70; 80 şi 90% K_2SO_4. Conodele care intervin în calcule, respectiv care intersectează dreptele de dizolvare, sînt marcate cu l_1s_1, l_2s_2, l_3s_3, l_4s_4, l_5s_5, l_6s_6. Punctele de intersecţie a dreptelor de dizolvare cu conodele s-au notat cu P_1, P_2, P_3, P_4, P_5.

Din diagrama de calcul s-au preluat coordonatele punctelor l_1, l_2, l_3, l_4, l_5, l_6 şi s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6, cît şi coordonatele punctelor P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 cu ajutorul cărora s-a calculat raportul între masa de apă adăugată la dizolvare şi masa soluţiei solide supusă dizolvării (R), utilizînd ecuaţia (2) pentru R.

În figurile 2—4 sînt reprezentate grafic concentraţiile sulfatului de amoniu şi potasiu din faza lichidă ($\bar{X}_{SA,l}$ $\bar{X}_{SP,l}$) şi concentraţia sulfatului de potasiu din faza solidă ($\bar{X}_{SP,s}$) în echilibru cu faza lichidă, în funcţie de R. După cum se poate constata, $\bar{X}_{SP,l}$ şi $\bar{X}_{SP,s}$ cresc cu mărirea lui R; la valori mici pentru R, creşterea este mai accentuată iar la valori mari pentru R, creşterea celor două concentraţii de echilibru este mai lentă.

Concentraţia sulfatului de amoniu din faza lichidă rezultată scade cu creşterea lui R. Valori mici pentru R determină o scădere evidentă a concentraţiei $\bar{X}_{SA,l}$, în timp ce valori mari pentru R duc la o scădere mai puţin evidentă a lui $\bar{X}_{SA,l}$.

Pe baza datelor din diagrama de calcul şi a ecuaţiilor (8) şi (9) s-au calculat gradele de dizolvare la echilibru pentru sulfat de potasiu şi respectiv sulfat de amoniu. Rezultatele obţinute au fost prelucrate sub forma curbelor η_{SP}—R şi η_{SA}—R, care sînt prezentate în figura 5.

Conform datelor din figura 5, gradul de dizolvare la echilibru a sulfatului de potasiu creşte cu mărirea raportului R, la valori mici pentru R (pînă la $R = 1$), creşterea este rapidă, iar la valori pentru $R > 1$, creşterea este mai lentă, indiferent de compoziţia soluţiei solide iniţiale. Gradul de dizolvare la echilibru a sulfatului de potasiu creşte, de asemenea, cu creşterea raportului R, însă dependenţa η_{SP}—R este liniară, pentru $R = 0$—3,807 şi pentru concentraţii ale sulfatului de potasiu din soluţia solidă iniţială cuprinse în intervalul $\bar{X}^0_{SP,s} =$ $= 0{,}50$—$0{,}90$.

De asemenea, se poate constata că, pentru valori mici ale raportului R, η_{SA} este mult mai mare decît η_{SP}, ceea ce înseamnă că, pentru o cantitate mică de apă adăugată la soluţia solidă iniţială, cantitatea de sulfat de amoniu care trece în faza lichidă este mult mai mare decît cantitatea de sulfat de potasiu. Prin dizolvarea unei cantităţi mai mari de sulfat de amoniu decît de sulfat de potasiu, se realizează o creştere a concentraţiei de sulfat de

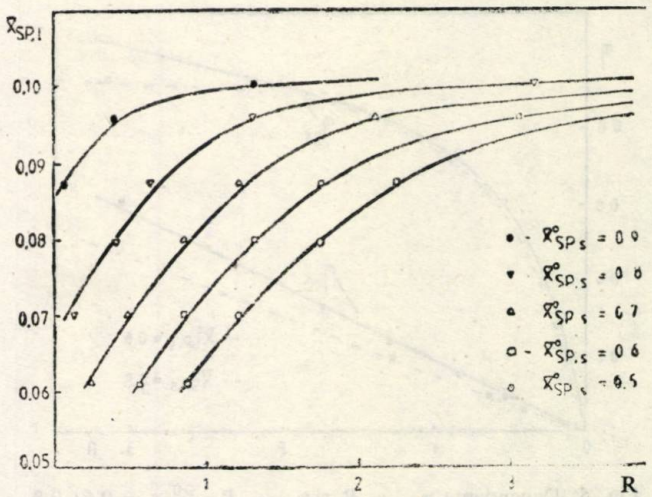


Fig. 2. Variaţia concentraţiei $\bar{X}_{SP,l}$ cu R, $p = 1$ atm, $T = 25$°C.

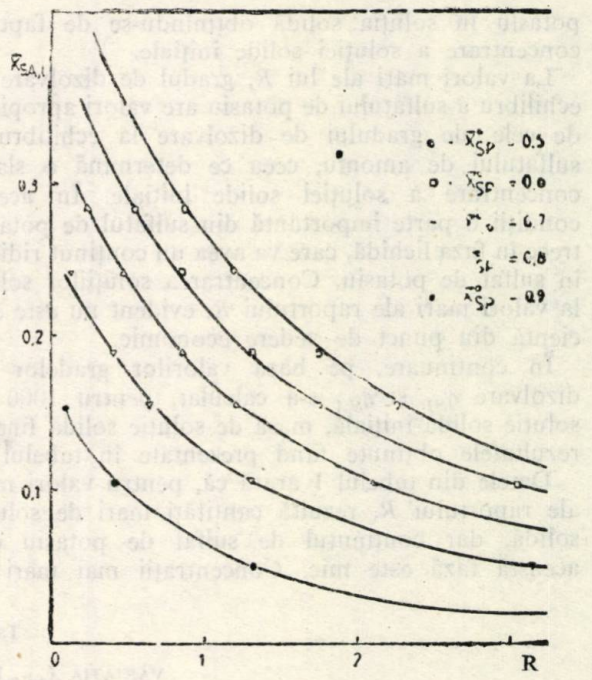


Fig. 3. Variaţia concentraţiei $\bar{X}_{SA,l}$ cu R, $p = 1$ atm, $T = 25$°C.

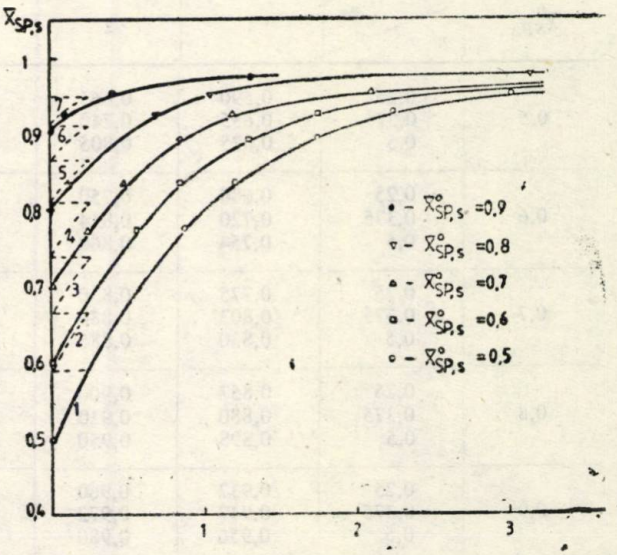


Fig. 4. Variaţia concentraţiei $X_{SP,s}$ cu R, $p = 1$ atm, $T = 25$°C.

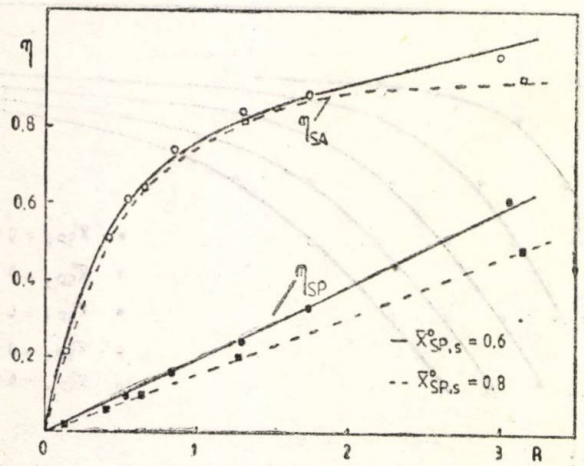


Fig. 5. Dependența $\eta_{SP} - R$, și $\eta_{SA} - R$, $\overline{X}^0_{SP,s} = 0{,}6;\ 0{,}8$.

potasiu în soluția solidă obținîndu-se de fapt o concentrare a soluției solide inițiale.

La valori mari ale lui R, gradul de dizolvare la echilibru a sulfatului de potasiu are valori apropiate de cele ale gradului de dizolvare la echilibru a sulfatului de amoniu, ceea ce determină o slabă concentrare a soluției solide inițiale. În aceste condiții o parte importantă din sulfatul de potasiu trece în faza lichidă, care va avea un conținut ridicat în sulfat de potasiu. Concentrarea soluțiilor solide la valori mari ale raportului R, evident nu este eficientă din punct de vedere economic.

În continuare, pe baza valorilor gradelor de dizolvare η_{SP} și η_{SA} s-a calculat, pentru 1000 kg soluție solidă inițială, masa de soluție solidă finală, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 1.

Datele din tabelul 1 arată că, pentru valori mici ale raportului R, rezultă cantități mari de soluție solidă, dar conținutul de sulfat de potasiu din această fază este mic. Concentrații mai mari în

Tabelul 1

VARIAȚIA $\overline{X}_{SP,s}$ ȘI m_s ÎN FUNCȚIE DE R ȘI $\overline{X}^0_{SP,s}$

$\overline{X}^0_{SK,s}$	R	0,8726	1,2123	1,762	2,267	3,807
0,50	m_s[kg]	541,9	452,3	353,1	279,4	51,30
	$\overline{X}_{SK,s}$	0,774	0,833	0,892	0,925	0,953
$\overline{X}^0_{SK,s}$	R	0,5625	0,8133	1,298	1,739	3,040
0,60	m_s[kg]	704,6	619,1	523,2	447,2	242,4
	$\overline{X}_{SK,s}$	0,774	0,833	0,892	0,925	0,953
$\overline{X}^0_{SK,s}$	R	0,2396	0,4778	0,8518	1,205	2,108
0,70	m_s[kg]	939,75	828.5	687,1	617,0	474,7
	$\overline{X}_{SK,s}$	0,774	0,833	0,892	0,925	0,953
$\overline{X}^0_{SK,s}$	R	0,1235	0,3986	0,6393	1,298	3,160
0,80	m_s[kg]	944,2	853,2	796,8	676,5	435,8
	$\overline{X}_{SK,s}$	0,833	0,892	0,925	0,953	0,974
$\overline{X}^0_{SK,s}$	R	0,0810	0,4084	1,325	—	—
0,90	m_s[kg]	974,3	898,2	786,9	—	—
	$\overline{X}_{SK,s}$	0,925	0,953	0,974		

sulfat de potasiu se obțin la valori mari ale raportului R, dar cantitatea de soluție solidă finală este mică. Cu cît crește concentrația sulfatului de potasiu din soluția solidă inițială, crește și masa de soluție solidă finală, cît și concentrația acesteia în sulfat de potasiu.

Procesul de concentrare a soluțiilor solide, de tipul $(K^+, NH_4^+)_2 SO_4^{2-}$, poate fi realizat într-o

Tabelul 2

VARIAȚIA $\overline{X}_{SP,s}$ ÎN FUNCȚIE DE $\overline{X}^0_{SP,s}$, R ȘI n_T

$\overline{X}^0_{SP,s}$	R \ n_T	1	2	3	4	5	6	7
0,5	0,25	0,590	0,665	0,740	0,810	0,865	0,910	0,950
	0,375	0,635	0,740	0,855	0,914	0,958	—	—
	0,5	0,675	0,805	0,900	0,956	—	—	—
0,6	0,25	0,680	0,750	0,810	0,865	0,900	0,937	0,965
	0,375	0,720	0,814	0,898	0,941	0,970	—	—
	0,5	0,754	0,860	0,930	0,972	—	—	—
0,7	0,25	0,775	0,830	0,876	0,915	0,951	0,970	—
	0,375	0,803	0,880	0,930	0,963	—	—	—
	0,5	0,830	0,885	0,942	0,967	—	—	—
0,8	0,25	0,857	0,900	0,937	0,960	0,975	0,983	—
	0,375	0,880	0,930	0,967	0,980	—	—	—
	0,5	0,898	0,950	0,971	0,988	—	—	—
0,9	0,25	0,937	0,960	0,975	0,983	—	—	—
	0,375	0,947	0,972	0,986	—	—	—	—
	0,5	0,956	0,980	—	—	—	—	—

singură treaptă sau în mai multe trepte. Realizarea procesului de dizolvare în mai multe trepte implică o succesiune de dizolvări, după fiecare dizolvare faza solidă fiind separată şi reintrodusă în treapta următoare. Fiecare treaptă este alimentată cu solvent proaspăt, iar fazele lichide rezultate conţinînd sulfat de amoniu şi sulfat de potasiu, trebuie valorificate prin recirculare în procesul de obţinere a sulfatului de potasiu.

În cazul concentrării soluţiilor solide prin dizolvare în mai multe trepte, diagrama din figura 4 permite calculul numărului de trepte teoretice. Metoda utilizată pentru determinarea numărului de trepte teoretice este ilustrată grafic în figura 4.

Pe baza diagramei din figura 4 s-a determinat numărul de trepte teoretice necesar pentru R = 0,25; 0,375; 0,5 şi $\bar{X}^0_{SP,s}$ = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Conform datelor din acest tabel rezultă că, pentru realizarea unor soluţii solide cu concentraţii de sulfat de potasiu mari, sînt necesare un număr de trepte cu atît mai mic cu cît $\bar{X}^0_{SP,s}$ şi R sînt mai mari. Pentru a se obţine o soluţie solidă cu concentraţia mai mare de 95% K_2SO_4, cînd $\bar{X}^0_{SP,s}$ = 0,5, sînt necesare 7; 5 sau 4 trepte teoretice, după cum R = 0,25; 0,375 sau 0,5. Dacă $\bar{X}^0_{SP,s}$ = 0,9, numărul de trepte teoretice este 2; 1; 1 pentru R = 0,25; 0,375 şi respectiv 0,5.

Dizolvarea în trepte a soluţiilor solide cu serie continuă de tipul $(K^+, NH_4^+)_2\,SO_4^{2-}$ permite realizarea unor concentraţii mari în K_2SO_4 comparativ cu dizolvarea într-o singură treaptă, care pentru o concentrare avansată necesită o cantitate mare de apă, ceea ce determină obţinerea unor cantităţi mici de soluţie solidă concentrată.

3. Concluzii

În cadrul lucrării s-a efectuat un studiu aprofundat al echilibrului solid—lichid la dizolvarea soluţiilor solide diluate cu serie continuă de tipul $(K^+, NH_4^+)_2\,SO_4^{2-}$, în scopul stabilirii condiţiilor pentru creşterea conţinutului în potasiu al acestora.

Pe baza datelor de echilibru solid—lichid la temperatura de 25°C şi presiunea atmosferică pentru sistemul K_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O şi utilizînd metoda grafică de calcul a echilibrului solid—lichid, s-a studiat influenţa compoziţiei sistemului iniţial asupra gradelor de dizolvare la echilibru a sulfatului de potasiu şi amoniu (η_{SP}, η_{SA}). Rezultatele obţinute arată că realizarea procesului de dizolvare a soluţiilor solide de tipul $(K^+, NH_4^+)_2SO_4^{2-}$ în apă, în mai multe trepte, duce la concentraţii mai mari ale sulfatului de potasiu din soluţia solidă respectivă, pentru aceleaşi valori ale compoziţiei sistemului iniţial ($\bar{X}^0_{SP,s}$ şi R) faţă de dizolvarea într-o singură treaptă.

t

Notaţii şi indici

$m_{i,j}$ — masa componentului i din faza j
$\bar{X}_{i,j}$ — fracţia de masă a componentului i din faza j
m_j — masa fazei j
R — raportul masic al apei şi soluţiei solide iniţiale
η_i — gradul de dizolvare la echilibru pentru componentul
n_T — numărul de trepte teoretice de dizolvare
l — lichid
s — solid
o — iniţial
am — amestec
SA — sulfat de amoniu
SP — sulfat de potasiu

Bibliografie

1. CALISTRU C. ş.a., Simpozion „Noi posibilităţi de reintegrare a materialelor secundare în circuitul economic", Piatra-Neamţ, I, 1982, p. 112.
2. PETRESCU, S., Teză de doctorat, Lit. I. P. Iaşi, 1987.
3. PETRESCU, S. şi CALISTRU, C., „Al IV-lea Simpozion naţional de inginerie a proceselor chimice", Piatra-Neamţ, 1988, p. 428.
4. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA, E. I. şi SLEIMOVICI, E. R., Spravocinik po rastvorimosti solevîh sistem, II, Goshimizdat, Leningrad, 1954.
5. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA, E. I. şi SLEIMOVICI, E. R., Spravocinik experimentalnîh dannîh po rastvorimosti vodnosolevîh sistem I. Gosudarstvenuoe naucinotehniceskoe izdatelistvo himiceskoi literaturî, Leningrad, 1953.
6. FILIPESCU, L. şi PINCOVSCHI, E., Echilibrul solid—lichid. Aplicaţii în tehnologia sărurilor minerale, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
7. CALISTRU, C., şi LEONTE, C., „Tehnologia substanţelor anorganice" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.
8. VIKTOROV, M. M., „Graficeskie rascetî v tehnologhii neorganiceskîh vşcestv" Izd. Himiia, Leningrad, 1972.
9. CALISTRU, C. ş.a., Rev. Chim. (Bucureşti), 27, nr. 6, 1976, p. 499.
10. POZIN, A., „Tehnologhia mineralnîh solei", Goshimizdat, Leningrad, 1970.

Intrat în redacţie: 9.VI.1989

GHEORGHE MARCU
VERONICA MIRONOV
ALEXANDRU BOTAR

Studiul reacţiilor de formare a unor heteropolianioni complecşi avînd ca ligand criptatul anorganic $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$

C.Z.:541.57:546 — 386

Pe baza caracterului lacunar al structurii heteropolianionului criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ s-a studiat capacitatea sa de a funcţiona ca ligand coordinativ faţă de unii cationi tranziţionali, respectiv formarea, prin reacţie directă, a heteropolianionilor complecşi $NaSb_9W_{21}O_{86}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, Cd^{2+}, Cr^{3+}). S-au determinat stoichiometriile reacţiilor de formare, intervalele pH de formare şi constantele de stabilitate şi nestabilitate a heteropolianionilor complecşi menţionaţi. Cercetările au evidenţiat posibilitatea formării, în intervalul de pH 4,5—7, a două categorii de specii heteropolianionice complexe: $NaSb_9W_{21}Z_3$ şi $NaSb_9W_{21}Z_6$, cu stabilitate comparabilă cu a altor combinaţii complexe cu heteropolianioni ca liganzi, stabilitatea fiind mai pronunţată în cazul speciilor Z_6.

Starting from the lacunary structure of the kryptate heteropolyanion $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ its capacity of functioning as a coordinating ligand for transitional cations, and the formation of complex heteropolyanions $NaSb_9W_{21}O_{86}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, Cd^{2+}, Cr^{3+}) by direct reaction were studied. The stoichiometry of the formation reactions, the pH of the formation reactions and the stability and unstability constants of the above mentioned heteropolyanions were determined. The studies showed the possibility of the formation of two series of complex heteropolyanions species, $NaSb_9W_{21}Z_6$ and $NaSb_9W_{21}Z_6$, in the pH interval of 4.5—7, with a stability similar to that of other complex heteropolyanionic compounds used as ligands, the stability being higher in case of the Z_6 species.

На основе характера структуры с проблемами гетерополианиона криптата $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ изучалась его способность функционировать в качестве координативного лиганда по отношению к некоторым переходным катионам, а именно образование прямой реакцией комплексных гетерополианионов $NaSb_9W_{21}O_{86}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, Cd^{2+}, Cr^{3+}). Была определена стэхиометрия реакций образования, интервалы pH образования и постоянные стабильности и нестабильности упомянутых комплексных гетерополианионов. Исследования выявили возможность образования, в интервале pH 4,5—7, двух категорий комплексных гетерополианионных специй: $NaSb_9W_{21}Z_6$ и $NaSb_9W_{21}Z_6$ чья стабильность сравнима со стабильностью других комплексных соединений с гетерополианионными лигандами, причем стабильность выше в случае специй Z_6.

Cercetările ultimilor ani au condus la extinderea gamei criptaţilor şi în sfera chimiei anorganice. Este cazul heteropoliwolframaţilor $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ şi $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$, cu heteroatomi primari de As(III), respectiv, Sb(III), care prezintă cîte o pereche de electroni neparticipanţi, cu influenţă notabilă asupra structurilor polianionice.

Ca urmare a structurii lor, aceste specii heteropolianionice au două trăsături comune, care, asociate, reprezintă un caz mai degrabă izolat în clasa heteropolianionilor: *a)* funcţionează ca „liganzi de sechestrare" sau criptanzi faţă de o serie de cationi alcalini şi alcalino-pămîntoşi şi *b)* putînd fi consideraţi derivaţi lacunari ai speciilor heteropolianionice saturate As_4W_{42}, respectiv, Sb_9W_{27}, sînt susceptibili de a funcţiona ca liganzi coordinativi multivacanţi faţă de cationii unor metale tranziţionale.

Literatura [1—9] furnizează o serie de informaţii legate de sinteza, structura şi unele caracteristici ale criptaţilor heteropolianionici ai As_4W_{40} şi Sb_9W_{21}, în cazul ambelor specii, „sechestrarea" de cationi (alcalini, alcalino-pămîntoşi şi NH_4^+) fiind asociată cu un efect de stabilizare a structurilor heteropolianice, iar în cazul heteropolianionului Sb_9W_{21}, cu pronunţate proprietăţi antivirale şi antitumorale.

Prof. dr. ing. GHEORGHE MARCU, dr. chim. VERONICA MIRONOV şi dr. chim. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Dacă proprietăţile speciilor criptate $M^{I}As_4W_{40}$ de a funcţiona ca liganzi coordinativi sînt destul de bine cunoscute, în cazul speciilor $M^{I}Sb_9W_{21}$, literatura [3—9] menţionează, extrem de succint, doar posibilitatea teoretică de existenţă a unor specii $M^{I}Sb_9W_{21}Z_6$ şi obţinerea unui compus $M^{I}Sb_9W_{21}Fe_6$ insolubil.

În consecinţă, s-a procedat la sinteza speciei heteropolianionice criptate $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ (alegerea cationului Na^+ în raport cu care se manifestă funcţia de sechestrare a heteropolianionului Sb_9W_{21} fiind dictată de efectul de stabilizare maxim indus de acesta) şi la studiul reacţiilor care au loc între specia heteropolianionică criptată menţionată şi unii cationi tranziţionali $Z(Z = Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+})$.

Reacţiile survenite au fost tratate în termenii unor reacţii cu formare de complecşi, în care criptatul $NaSb_9W_{21}$ a fost considerat ligand multidentat în raport cu cationii tranziţionali Z menţionaţi; în consecinţă, aceste reacţii pot fi asociate ecuaţiei generale:

$$ML + nZ \rightleftarrows MLZ_n$$

unde:

$ML = [NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$; $Z = Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}$,

constanta de echilibru a reacţiilor de formare a speciilor:

$$MLZ_n(NaSb_9W_{21}Z_n)$$

fiind dată de relaţia:

$$K' = [MLZ_n]/[ML]\cdot[Z]^n.$$

Studiile legate de reacţiile de formare a speciilor heteropolianionice complexe $NaSb_9W_{21}Z_n$ au urmărit stabilirea intervalelor pH de formare a complecşilor, stabilirea stoichiometriilor de reacţie, precum şi determinarea constantelor de stabilitate şi nestabilitate ale heteropolianionilor complecşi.

La alegerea metodelor de investigaţie, s-a avut în vedere o serie de considerente legate de valoarea ridicată a masei moleculare (6 300) şi solubilitatea relativ scăzută a ligandului, care impun conducerea reacţiilor de formare la diluţii destul de avansate ale acestuia (10^{-2} m), modificările de sarcină electrică şi mobilitate survenite în cursul reacţiilor, particularităţile cromatice ale speciilor studiate şi posibilitatea de formare, în cursul reacţiilor, a unor precipitate.

În consecinţă, stoichiometriile reacţiilor de formare au fost studiate prin metoda conductometrică; domeniile pH de formare, precum şi constantele de stabilitate şi nestabilitate au fost determinate prin intermediul electroforezei pe hîrtie la tensiune înaltă. Heteropolianionul ligand a fost introdus în sistemele de reacţie ca sare de amoniu şi sodiu.

1. Studiul domeniilor pH de formare a heteropolianionilor complecşi $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}$)

S-a realizat prin metoda electroforezei pe hîrtie la tensiune înaltă, pe baza relaţiei ce se stabileşte între suma mobilităţilor electroforetice U ale speciilor ionice prezente în sistemele studiate şi valorile pH ale acestor sisteme.

Sumele mobilităţilor electroforetice: $U=(u_Z[Z]+ + u_{MLZn}[MLZ_n])/([Z]^n + [MLZ_n])$, în care u_Z, u_{MLZn} = mobilităţile electroforetice ale ionilor respectivi, s-au stabilit cu ajutorul unei instalaţii de electroforeză la tensiune înaltă Pherograph-Original-Frankfurt, Typ 64 (Vetter KG, R.F.G.); determinările de pH s-au realizat cu un pH-metru MV-84 (Clahmann Grehnert, R.D.G.). S-a lucrat în mediu de heteropolianion ligand de concentraţie 10^{-2}m, la valori ale pH cuprinse în intervalul 2,5—7,5. Soluţiile conţinînd cationii Z au fost aplicate pe banda de hîrtie cromatografică cu ajutorul unei micropipete; pH-ul s-a reglat cu soluţii NaOH, respectiv, HCl 0,1 n; forţa ionică s-a menţinut constantă prin adaos corespunzător de soluţie $KClO_4$·0,1 n; s-a folosit hîrtie cromatografică Karl Schneider Schull (Merk, R.F.G.), cu factor de porozitate $l'/l = 1{,}69$, în benzi de dimensiunile 40/6 cm. Condiţiile de lucru au fost următoarele: diferenţă de potenţial $V = 1500$ V; intensitatea curentului $I = 25$ mA; timp $t = 30$ min; temperatură $T = 5 \pm 1$°C. Deplasarea d (cm) a speciilor ionice prin electromigrare s-a urmărit pe baza culorii proprii sau, în cazul $Z = Cd^{2+}$, prin developare cu o soluţie de clorură stanoasă şi s-a determinat în raport cu un start stabilit cu o soluţie de glucoză (neutră din punct de vedere electric).

Sumele mobilităţilor electroforetice s-au stabilit, pe baza deplasărilor determinate, aplicînd relaţia Kunkel-Tiselius:

$$U_d = d(l'/l)^2/Vt,\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}.$$

Valorile sumelor mobilităţilor electroforetice, astfel determinate, au fost corectate cu un factor $1/R_f$, care evaluează absorbţia ionilor pe hîrtia cromatografică, valorile reale U ale sumelor mobilităţilor electroforetice fiind date de relaţia: $U = = U_d\cdot 1/R_f$. Valorile R_f medii pentru fiecare sistem studiat au fost determinate prin cromatografie ascendentă pe hîrtie.

Relaţiile ce se stabilesc între valorile sumelor mobilităţilor electroforetice (calculate pe baza deplasărilor prin electromigrare determinate experimental) şi valorile pH ale sistemelor studiate sînt ilustrate în figura 1.

Din figura 1 se observă că alura curbelor care reprezintă dependenţa sumelor mobilităţilor electroforetice în funcţie de pH este, în cazul tuturor sistemelor $NaSb_9W_{21}/Z$ studiate, în formă de „S", caracteristică reacţiilor cu formare de complecşi. Extrapolînd la ordonată valorile minime şi maxime ale sumelor mobilităţilor electroforetice s-au obţinut valorile mobilităţilor electroforetice ale speciilor ionice prezentate în sistemele studiate (tabelul 1); partea superioară a curbelor electroforetice, delimitată de valorile U pozitive, corespunde intervalelor pH de formare a speciilor heteropolianionice complexe $NaSb_9W_{21}Z_n$, domeniul pH optim de formare fiind considerat intervalul în care $U > > 0{,}9U_{max}$ (tabelul 2).

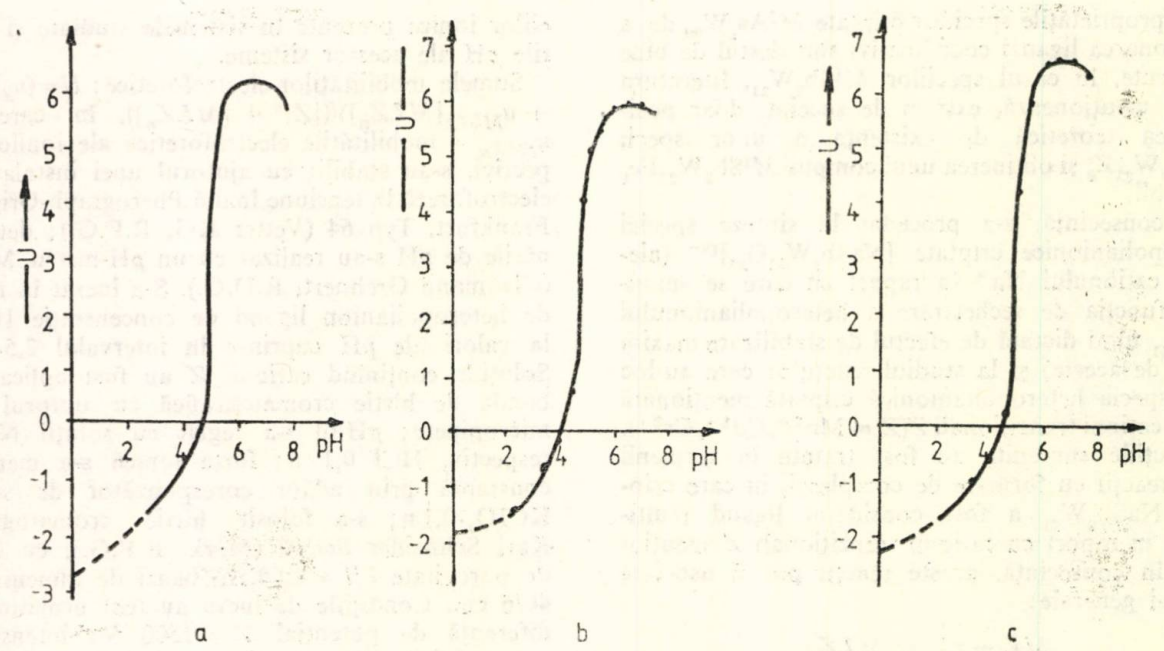


Fig. 1. Reprezentarea grafică a relaţiei $U = f(pH)$ în sistemele $NaSb_9W_{21}/Z$ studiate:
a) $Z = Mn^{2+}$; b) $Z = Cd^{2+}$; c) $Z = Cr^{3+}$;

Tabelul 1

VALORILE MOBILITĂŢILOR ELECTROFORETICE ALE SPECIILOR IONICE PREZENTE ÎN SISTEMELE $NaSb_9W_{21}/Z$ ($Z = Mn^{2+}$, Cd^{2+}, Cr^{3+})

Sistemul	Speciile ionice	$U \cdot 10^4$, $cm^2 V^{-1} s^{-1}$
$NaSb_9W_{21}/Mn^{2+}$	Mn^{2+}	−2,70
	$NaSb_9W_{21}Mn_n$	6,10
$NaSb_9W_{21}/Cd^{2+}$	Cd^{2+}	−1,70
	$NaSb_9W_{21}Cd_n$	5,90
$NaSb_9W_{21}/Cr^{3+}$	Cr^{3+}	−2,40
	$NaSb_9W_{21}Cr_n$	6,50

Tabelul 2

INTERVALELE *p*H DE FORMARE A HETEROPOLIANIONILOR COMPLECŞI $NaSb_9W_{21}Z_n$

Specia heteropolianionică	Limitele intervalelor *p*H de formare		
	$pH_{min.}$	$pH_{max.}$	domeniul *p*H optim
$NaSb_9W_{21}Mn_n$	4,5	7,0	5,9—6,5
$NaSb_9W_{21}Cd_n$	4,0	7,0	5,9—6,5
$NaSb_9W_{21}Cr_n$	4,5	7,0	5,9—6,5

Raportînd valorile astfel obţinute la intervalul de formare, respectiv, de stabilitate a heteropolianionului ligand $NaSb_9W_{21}$ (6.5—8) [8, 9], se remarcă faptul că datorită coordinării de cationi tranziţionali are loc o deplasare spre medii mai acide a acestui interval.

2. Determinarea stoichiometriilor reacţiilor de formare

S-a realizat prin metoda conductometrică, în alegerea căreia s-a avut în vedere, odată cu modificarea semnificativă de sarcină aşteptată în urma reacţiilor, particularităţile cromatice ale speciilor studiate (ligandul este alb în stare solidă, soluţia sa fiind incoloră; situaţia este identică în cazul complecşilor cu $Z = Cd^{2+}$; complecşii cu $Z = Mn^{2+}$, deşi în stare solidă coloraţi de la galben auriu la galben roşcat, formează, la diluţiile impuse de limitele de solubilitate, soluţii incolore), precum şi posibilitatea formării de precipitate în sistemele studiate.

Practic, s-a urmărit variaţia conductibilităţii sistemelor de reacţie în funcţie de rapoartele molare ale partenerilor (care au fost supuse unei creşteri progresive), determinările fiind conduse în intervalele de *p*H indicate de studiul prin electroforeză pe hîrtie. Conductanţa sistemelor s-a determinat cu un conductometru Radelkis tip OK 102/1 (R. Ungaria), folosind un senzor din inox. Concentraţiile optime de lucru s-au stabilit prin încercări. Se prezintă numai rezultatele obţinute la valorile concentraţiilor pentru care s-a înregistrat gradul cel mai avansat de acurateţe (soluţie 10^{-3} m de $(NH_4)_{17}Na[NaSb_9W_{21}] \cdot 14\ H_2O$, la care s-au adăugat, progresiv, soluţii 10^{-1} m de $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4\ H_2O$, respectiv, $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2\ H_2O$ şi $CrCl_3 \cdot 6\ H_2O$. Relaţiile dintre valorile conductanţei sistemelor şi rapoartele molare $Z/NaSb_9W_{21}$ ($Z = Mn^{2+}$, Cd^{2+}, Cr^{3+}) sînt ilustrate în figurile 2—4.

Curbele conductometrice astfel obţinute (fig. 2—4), asemănătoare pentru toate cele trei sisteme studiate, sînt formate din cîte trei semidrepte, toate ascendente, dar cu pante diferite. Punctele de intersecţie ale semidreptelor componente mar-

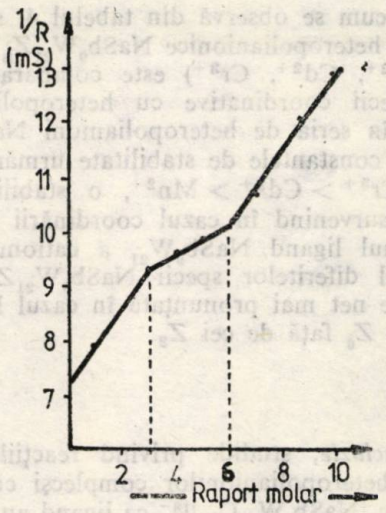


Fig. 2. Reprezentarea grafică a relației $1/R = f$ (raport molar $Mn^{2+}/NaSb_9W_{21}$)

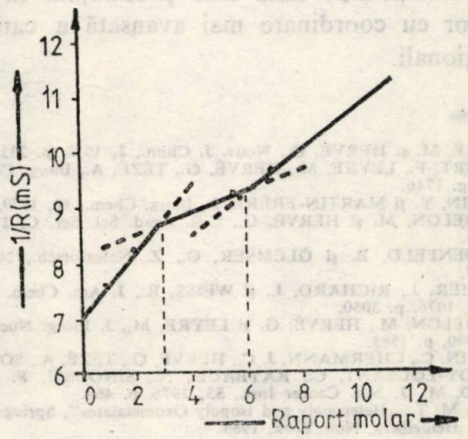


Fig. 3. Reprezentarea grafică a relației $1/R = f$ (raport molar $Cd^{2+}/NaSb_9W_{21}$)

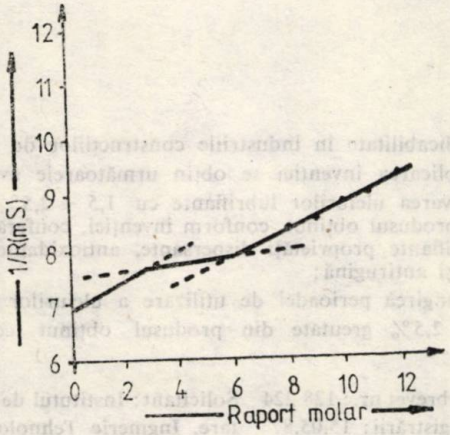


Fig. 4. Reprezentarea grafică a relației $1/R = f$ (raport molar $Cr^{3+}/NaSb_9W_{21}$)

cheză, în toate cele trei sisteme, modificări semnificative ale conductanței la valorile 3 și 6 ale rapoartelor molare $Z/NaSb_9W_{21}$, ceea ce indică următoarele posibilități privind modul de desfășurare a reacțiilor dintre heteropolianionul ligand $NaSb_9W_{21}$ și cationii metalelor tranziționale avuți în vedere:

a) reacția are loc în trepte, cu formarea, într-o primă etapă, a unui compus intermediar, corespunzător ocupării cu cationi Z a trei poziții coordinative ale heteropolianionului ligand, urmată, într-o a doua etapă, de fixarea altor trei cationi/heteropolianion ligand, conform ecuației:

$$NaSb_9W_{21} \xrightleftharpoons{+3Z^{2+,3+}_{aq}} NaSb_9W_{21}Z_3 \xrightleftharpoons{+3Z^{2+,3+}_{aq}} NaSb_9W_{21}Z_5 + aq$$

b) în cursul reacției se formează două specii heteropolianionice complexe stabile, corespunzătoare rapoartelor de combinare $Z/NaSb_9W_{21}$ 3 și 6, conform ecuațiilor:

$$NaSb_9W_{21} + 3Z^{2+,3+}_{aq} \rightleftharpoons NaSb_9W_{21}Z_3 + aq$$

$$NaSb_9W_{21}Z_3 + 3Z^{2+,3+}_{aq} \rightleftharpoons NaSb_9W_{21}Z_6 + aq,$$

elucidarea caracterului de intermediar sau de heteropolianion interdependent al speciilor $NaSb_9W_{21}Z_3$ impunînd investigarea complecșilor sintetizați în raportul stoichiometric respectiv.

3. Determinarea constantelor de stabilitate și nestabilitate ale speciilor heteropolianionice complexe $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}$, Cd^{2+}, Cr^{3+})

S-a realizat prin metoda electroforezei pe hîrtie la tensiune înaltă, pe baza relației lui Comsden:

$$\lg \frac{U - u_z}{u_{MLZ_n} - U} = \lg K' + \frac{1}{n} \lg c,$$

în care, c reprezintă concentrația heteropolianionului ligand $NaSb_9W_{21}$ (moli/l) iar K', constanta de echilibru a reacțiilor de formare a heteropolianionilor complecși. Constanta de stabilitate β a acestora este dată de relația: $\lg \beta = \lg K' + \lg c$, constanta de nestabilitate fiind inversa celei de stabilitate: $K = 1/\beta$.

Practic, lucrînd în mediu de heteropolianion ligand $NaSb_9W_{21}$, la valori diferite ale concentrației acestuia (10^{-2}, $5{\cdot}10^{-2}$, 10^{-1}, $5{\cdot}10^{-1}$ m), în următoarele condiții: V:1000 V; I: 25 mA; t: 30 min, în intervalele de pH indicate de studiile anterioare, s-au determinat, pe baza distanțelor specifice de migrare sub influența diferenței de potențial, mobilitățile electroforetice (u) ale ionilor $Z(+)$ și MLZ_n, respectiv, $NaSb_9W_{21}Z_n(-)$, și suma U a mobilităților electroforetice ale ionilor prezenți în sistemele respective (tabelul 3).

S-a reprezentat grafic relația: $\lg(U - u_Z)/(u_{NaSb_9W_{21}Z_n} - U) = f(\lg c)$. Prin extrapolarea la abscisă a dreptei astfel obținute, s-au determinat valorile c ale concentrației speciei formatoare de

Tabelul 3

VALORILE RAPOARTELOR $(U-u_Z)/(u_{NaSb_9W_{21}Z_n}-U)$ LA DIFERITE VALORI ALE CONCENTRAȚIEI HETEROPOLIANIONULUI LIGAND $NaSb_9W_{21}$

$c_{NaSb_9W_{21}}$, moli/l	$(U-u_Z)/(u_{NaSb_9W_{21}Z_n}-U)$		
	Z		
	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}
10^{-2}	219,2	252,3	221,5
5.10^{-2}	52,8	55,7	63,4
10^{-1}	29,3	34,2	40,2
5.10^{-1}	5,4	6,2	9,8

complecși ($NaSb_9W_{21}$) pentru care $\lg(U-u_Z)/(u_{NaSb_9W_{21}Z_n}-U)=0$, respectiv, $(U-u_Z)/(u-U_{NaSb_9W_{21}Z_n})=1$; pe baza informațiilor furnizate de studiile privind stoichiometria reacțiilor de formare a speciilor complexe $NaSb_9W_{21}Z_n$ s-au calculat constantele de echilibru (K') ale reacțiilor respective, precum și constantele de stabilitate (β) și nestabilitate (K) ale speciilor heteropolianionice $NaSb_9W_{21}Z_n$ formate în urma acestor reacții (tabelul 4).

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR DE STABILITATE (β) ȘI NESTABILITATE (K) ALE SPECIILOR HETEROPOLIANIONICE $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($Z = Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}$)

Specia heteropolianionică	n	β	K
$NaSb_9W_{21}Mn_n$	3	$0{,}34.10^4$	$0{,}29.10^{-5}$
	6	$0{,}25.10^5$	$0{,}40.10^{-6}$
$NaSb_9W_{21}Cd_n$	3	$0{,}45.10^4$	$0{,}22.10^{-5}$
	6	$0{,}38.10^5$	$0{,}26.10^{-6}$
$NaSb_9W_{21}Cr_n$	3	$0{,}11.10^5$	$0{,}91.10^{-6}$
	6	$0{,}12.10^6$	$0{,}83.10^{-7}$

După cum se observă din tabelul 4, stabilitatea speciilor heteropolianionice $NaSb_9W_{21}Z_n$ ($n = 3,6$; $Z = Mn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}$) este comparabilă cu a altor specii coordinative cu heteropolianioni ca liganzi; în seria de heteropolianioni $NaSb_9W_{21}Z_n$ studiată, constantele de stabilitate urmăresc succesiunea $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Mn^{2+}$, o stabilizare pronunțată survenind în cazul coordinării la heteropolianionul ligand $NaSb_9W_{21}$ a cationului Cr^{3+}; în cadrul diferitelor specii $NaSb_9W_{21}Z_n$, stabilitatea este net mai pronunțată în cazul heteropolianionilor Z_6 față de cei Z_3.

Concluzii

În concluzie, studiile privind reacțiile de formare a heteropolianionilor complecși cu criptatul anorganic $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ ca ligand au evidențiat posibilitatea formării, prin reacție directă, în intervalul de *p*H 4,5—7, a două categorii de specii heteropolianionice complexe: $NaSb_9W_{21}Z_3$ și $NaSb_9W_{21}Z_6$, cu stabilitate comparabilă cu a altor combinații complexe avînd heteropolianioni ca liganzi, stabilitatea fiind mai pronunțată în cazul speciilor cu coordinare mai avansată a cationilor tranziționali.

Bibliografie

1. LEYRE, M. și HERVÉ, G., Nouv. J. Chim., **2**, 1978, p. 233.
2. ROBERT, F., LEYRE, M., HERVÉ, G., TÉZÉ, A., Inorg. Chem., **19**, 1980, p. 1746.
3. JEANIN, Y. și MARTIN-FRÈRE, J., Inorg. Chem., **18**, 1979, p. 3010.
4. MICHELON, M. și HERVÉ, G., C.R. Acad. Sci. Ser. C, **274**, 1972, p. 209.
5. SCHÖENFELD, B. și GLEMSER, O., Z. Naturforsch., **30b**, 1975, p. 827.
6. FISCHER, J., RICHARD, L. și WEISS, R., J. Am. Chem. Soc., **98**, nr. 10, 1076, p. 3050.
7. MICHELON, M., HERVÉ, G. și LEYRE, M., J. Inorg. Nucl. Chem., **42**, 1980, p. 1583.
8. JASMIN, C., CHERMANN, J. C., HERVÉ, G., TÉZÉ, A., SOUCHAY, P., BOY-LOUSANT, C., RAYBAUD, N., SINOUSSI, F. și RAYNAUD, M., J. Nat. Cancer Inst., **53**, 1976, p. 468.
9. POPE, M. T., „Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983.

Intrat în redacție: 21.I.1989

brevete

ADITIV PENTRU ULEIURI LUBRIFIANTE ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

Brevet RO nr. 97 440

Invenția se referă la un aditiv multifuncțional, de tip Bază Mannich, care posedă acțiune dispersantă, antioxidantă și antirugină ridicate și la un procedeu de obținere a acestuia.

Produsul se realizează prin reacționarea fenolului cu poliizobutene sau propilene cu masa moleculară medie în prezența unui catalizator cationic macroporos și obținerea polialchilfenolului în prima fază, în continuare, polialchilfenolului se condensează cu formaldehidă și polialchilenpoliamine.

Produsul poate fi utilizat în proporție de 1,5 — 2,5% greutate la aditivarea uleiurilor lubrifiante de motor.

Are aplicabilitate în industriile construcțiilor de mașini.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— aditivarea uleiurilor lubrifiante cu 1,5 — 2,5% greutate din produsul obținut, conform invenției, conferă uleiurilor lubrifiante proprietăți dispersante, antioxidante, anticorozive și antirugină;

— prelungirea perioadei de utilizare a uleiurilor aditive cu 1,5 — 2,5% greutate din produsul obținut conform invenției.

Cerere de brevet nr.: 128 224
Data înregistrării: 15.05.87
Data publicării: 2.07.89
Int. Cl.[4]: C 10 M 133/00

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării, Ploiești

CORNELIA BEJAN
RODICA CĂTUNEANU
LIGIA STOICA

Obținerea și studiul structurii polifosfatului catenar tip sare Maddrell

C.Z.: 661.635

Se prezintă rezultatele cercetării în vederea obținerii unui polifosfat de sodiu catenar de masă moleculară mare ($M \simeq 10^6$), cu solubilitate în apă redusă ($s < 5\%$) și cu proprietăți abrazive bune. Acest tip de polifosfat s-a obținut prin policondensarea $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ timp de 30 min la 350° cu un mic adaos (10—15%) de polifosfat catenar greu solubil, preparat în prealabil, avînd rolul de inițiator de policondensare și matrice de cristalizare.

The results of the studies done for the obtaining of a catenary high molecular mass sodium polyphosphate ($M \simeq 10^6$) with low water solubility ($s < 5\%$) and good abrasive properties are presented. This polyphosphate has been obtained by the polycondensation of the $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (for 30 minutes at 350°C) with a small amount (10—15%) of catenary polyphosphate (of lower solubility) which is both a reaction initiator and a crystallization matrix.

Представлены результаты исследования, проверённого с целью получения цепного полифосфата натрия с большим молекулярным весом ($M \simeq 10^6$), трудно растворимого в воде ($s < 5\%$) и с хорошими абразивными свойствами. Этот тип полифосфата был получен поликонденсацией $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ в течение 30 мин. при 350°, с небольшой добавкой (10—15%) труднорастворимого цепного полифосфата, приготовленного заранее, играющего роль инициатора поликонденсации и матрицы кристаллизации.

Acidul fosforic, ca și sărurile sale acide, prezintă proprietatea remarcabilă de policondensare conducînd la acizi polifosforici, respectiv, polifosfați catenari, ciclici, ramificați etc. Astfel, prin calcinarea fosfaților primari, de exemplu monosodic $NaPO_4H_2$, și a fosfatului secundar de sodiu și amoniu $NaNH_4PO_4H$, se obțin compuși denumiți inițial metafosfați — $NaPO_3$ — de Thomas Graham (1833) [1], dar care s-au dovedit mai tîrziu a fi polimeri — $(NaPO_3)_n$.

Eliminarea apei nu are loc într-o singură etapă ci progresiv, concomitent cu creșterea temperaturii, obținîndu-se produse diferite în funcție de condițiile de lucru.

Structura polifosfaților și relațiile dintre ei au fost lămurite mult mai tîrziu (1949—1958), în special prin lucrările lui Ernst Thilo [2—4] și ale lui van Wazer [5—7]. Ionul PO_4^{3-} de formă tetraedrică se poate uni cu alt tetraedru PO_4^{3-} printr-un colț, avînd deci un atom de oxigen comun în ionul pirofosfat $P_2O_7^{4-}$, produsul primar al acestei condensări. Trei, patru sau mai multe tetraedre PO_4^{3-} unindu-se prin cîte două colțuri, conduc fie la polifosfați catenari, fie la polifosfați ciclici.

Cei catenari mai prezintă la cele două capete ale catenei cîte un tetraedru unit printr-un singur colț și au formula generală exemplificată pentru sarea sodică:

$Na_n \cdot H_2P_nO_{(3n+1)}$ sau mai simplu $(NaPO_3)_n \cdot H_2O$ și, respectiv, a anionului: —O—PO_2^-—O—PO_2^-—O— —PO_2^-—O—PO_2^-.

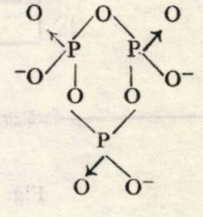
Acești polifosfați catenari se formează prin reacția de policondensare a fosfatului monosodic:

$$n NaH_2PO_4 \xrightarrow{t^\circ} (n-1)H_2O + Na_nH_2PO_{(3n+1)}$$

Polifosfații ciclici au formula generală $(NaPO_3)_n$ și rezultă prin reacția globală:

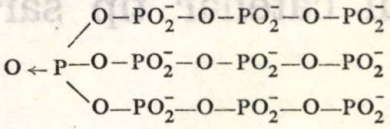
$$n NaH_2PO_4 \xrightarrow{t^\circ} nH_2O + (NaPO_3)_n$$

Cel mai stabil polifosfat ciclic este ciclo-trifosfatul al cărui anion are structura:



Dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. RODICA CĂTUNEANU și dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Cînd unul dintre tetraedrele PO_4^{3-} foloseşte 3 colţuri pentru a se uni cu alte tetraedre PO_4^{3-}, rezultă izopolifosfaţii catenari:



Policondensarea poate duce şi la polifosfaţi cu cicluri şi catene, denumiţi ultrapolifosfaţi.

Structurile polifosfaţilor au fost determinate prin studii de viscozitate, de presiune osmotică, de coeficienţi de difuziune, de titrimetrie sau prin difracţie de raze X [8—11].

Reacţiile de obţinere a diferitelor sorturi de polifosfaţi sînt, de cele mai multe ori, reacţii de echilibru şi duc de regulă la amestecuri de polifosfaţi. Dacă se respectă strict anumite condiţii de lucru (temperatură, presiune, catalizatori sau chiar inhibitori) se poate obţine un anumit tip de polifosfat sodic din cei prezentaţi în figura 1.

Cercetarea efectuată a urmărit obţinerea polifosfatului catenar tip sare Maddrell, care, datorită unui grad ridicat de policondensare ($n = 10^4$—10^6), este greu solubil în apă (coeficientul său de solubilitate este mai mic decît 5%), şi are o duritate remarcabilă (5 pe scara Mohs). Datorită acestor proprietăţi, este utilizat ca abraziv şi agent de curăţare, intrînd în compoziţia pastelor de dinţi de calitate superioară. Datorită *p*H-ului său acid (*p*H = = 5,5—6), el dizolvă piatra de pe dinţi fără a ataca smaltul dinţilor.

Cele două forme ale sării Maddrell (II şi III) se deosebesc între ele prin condiţiile de obţinere, şi anume, sarea Maddrel II se obţine la temperaturi înalte 343—425°C şi are un grad de policondensare mai înalt ($n \sim 10^6$) şi $s = 1{,}8 \cdot 10^{-2}\%$) iar sarea Maddrell III de joasă temperatură (260—270°) are $n \sim 10^4$ şi $s = 0{,}3\%$. Cele două forme ale sării Maddrell se mai deosebesc şi prin modul de aranjare a tetraedrelor PO_4^{3-} în zig-zag pentru sarea Maddrell II, respectiv, în elice pentru sarea Maddrell III după cum se vede din figura 2. (Dispunerea tetraedrelor s-a dedus din analiza Fourier a röentgenogramelor obţinute pentru cele 2 tipuri de săruri.

În literatura de specialitate sînt indicate diferite metode de obţinere a polifosfaţilor catenari, fie pornind de la fosfatul monosodic NaH_2PO_4 cristalizat cu una sau două molecule de apă [12], fie un amestec de acid fosforic cu hidroxid sau carbonat de sodiu în proporţii corespunzătoare obţinerii NaH_2PO_4 [13]. Pentru a determina formarea polifosfaţilor catenari este necesar să se utilizeze: adaosuri mici de fosfat disodic în fosfatul monosodic supus calcinării [14]; presiunea vaporilor de apă [18—21]; acţiunea catalitică a NHO_3 [22], a $Na_2H_2P_2O_7$ sau $Na_3P_3O_9$ [14, 23] sau a $Ca_3(PO_4)_2$ [24] şi $(NH_4PO_3)_n$ [14].

Partea experimentală

Încercările de reproducere a reţetelor descrise în literatură pentru obţinerea sării Maddrell, au dus în majoritatea cazurilor la rezultate nesatisfăcătoare, fie în privinţa calităţii produsului obţinut, fie în privinţa reproductibilităţii procedeului folosit.

Astfel, din 14 probe de calcinare a $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ efectuate la diferite temperaturi şi durata de calcinare fără nici un alt adaos, doar două probe au dus la un polifosfat cu o solubilitate mai mică sau apropiată de 5%. Încercările de a reproduce reţetele folosite în aceste două cazuri s-au soldat cu un total eşec.

Singurul adaos eficient s-a dovedit a fi însăşi sarea Maddrell, care, introdusă în $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ supus calcinării, constituia o adevărată matrice după care se orînduiau tetraedrii de PO_4^{3-} în procesul de policondensare. Dar, pe cînd Dainty [26] şi Liedlof şi Konerding [23—25] primii cercetători care au utilizat acest adaos îl introduceau în mare exces (în unele cazuri de 2—4 ori mai mare decît masa de NaH_2PO_4 supusă calcinării), în cercetarea de faţă s-au folosit cantităţi mult mai mici de sare Maddrell (1/20 pînă la maximum 1/8 din masa de NaH_2PO_4 supusă calcinării).

Astfel, pentru obţinerea a 100 g polifosfat catenar greu solubil s-au folosit 135 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ şi

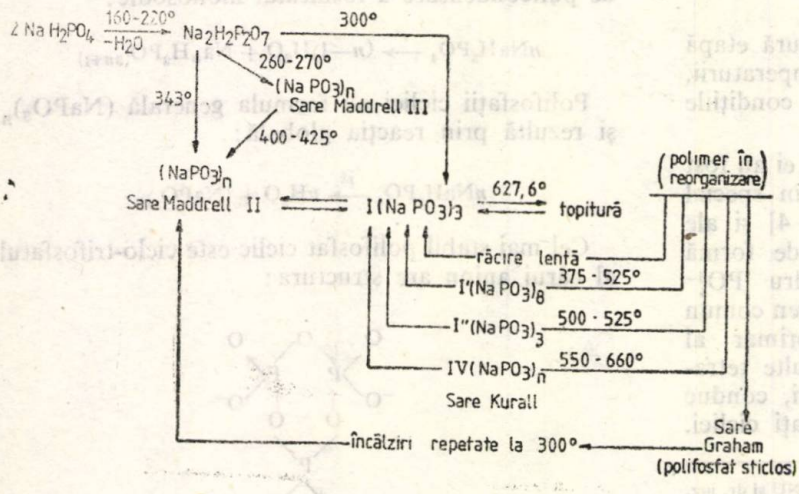


Fig. 1

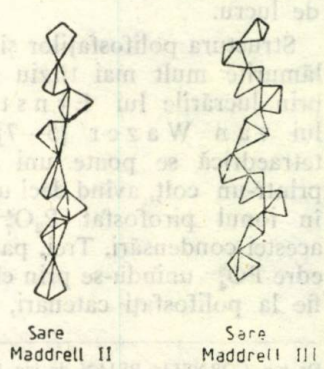


Fig. 2

15 g sare Maddrell, care au fost bine măcinate la o dimensiune a granulelor de 20 μ, după care au fost introduse într-o capsulă de platină într-un strat gros de 20—30 mm şi calcinate într-un cuptor cu mufă încălzit progresiv în circa 15 min la 350° şi menţinut apoi la această temperatură timp de 70 min. După această perioadă de calcinare, capsula se răceşte într-un exicator se cîntăreşte produsul în vederea calculării randamentului şi apoi se macină pînă la o granulaţie de 10 μ.

Analiza produsului şi interpretarea rezultatelor

Polifosfatul obţinut în acest fel se supune analizei pentru determinarea *p*H, a conţinutului de P_2O_5 total, a coeficientului de solubilitate precum şi în privinţa conţinutului de ioni: Cl^-, Ba^{2+}, Ca^{2+}, $Fe^{2+,3+}$ şi metale grele.

Cînd toate aceste analize corespundeau limitelor impuse de beneficiar, polifosfatul se considera corespunzător şi, deci, utilizabil pentru paste dentare.

Structura polifosfatului s-a stabilit prin difracţia razelor X, utilizînd radiaţia K_α a Cu cu $\lambda = 1{,}54138$ Å. Roentgenogramele au fost comparate cu cele ale unui polifosfat condensat Merk şi cu datele din catalogul ASTM 2-776.

În figurile 3 şi 4 sînt prezentate aceste roentgenograme, identice la probele preparate de colectivul de cercetare din Institutul Politehnic — Bucureşti, cu cea obţinută pentru sarea Maddrell de import, iar în tabelul 1 sînt prezentate distanţele inter-

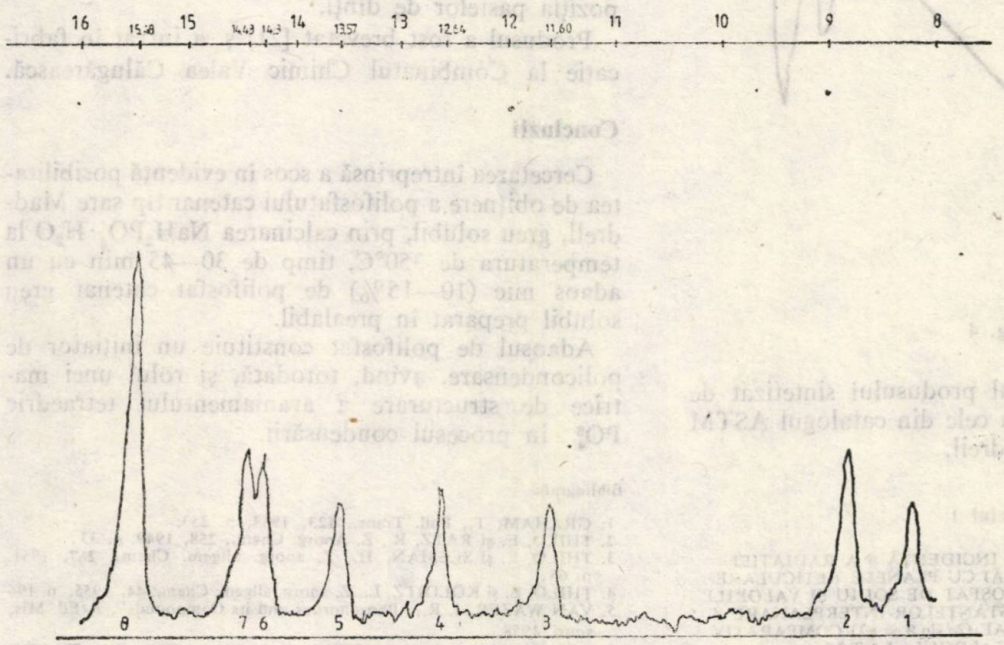


Fig. 3

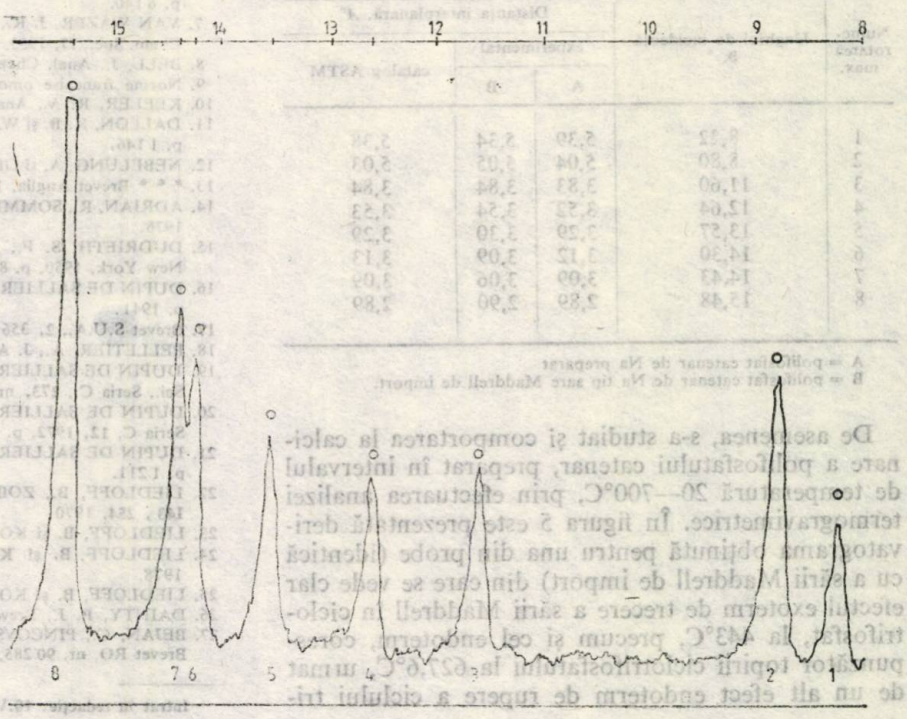


Fig. 4

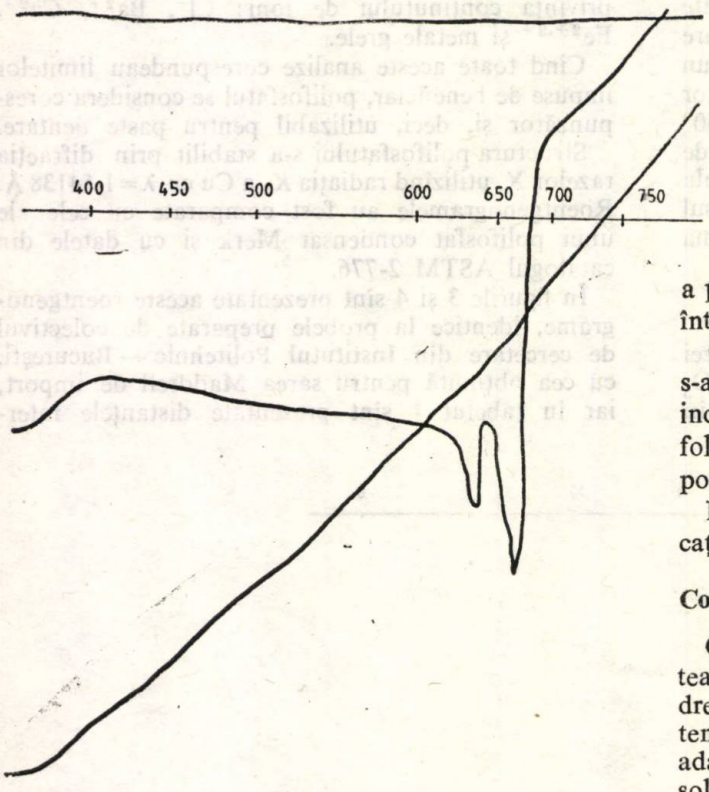


Fig. 4

planare calculate în cazul produsului sintetizat de colectiv, în comparaţie cu cele din catalogul ASTM 2-776, pentru sarea Maddrell.

Tabelul 1

VALORILE UNGHIULUI DE INCIDENŢĂ ϑ A RADIAŢIEI $K\alpha$ A CUPRULUI ($\lambda = 1{,}54178$ Å) CU PLANELE RETICULARE ALE CRISTALELOR DE POLIFOSFAT DE SODIU ŞI VALORILE CORESPUNZĂTOARE ALE DISTANŢELOR INTERPLANARE d DETERMINATE EXPERIMENTAL ($2d \sin \vartheta = n\lambda$) COMPARATIV CU CELE DIN CATALOGUL A S T M

Numerotarea max.	Unghiul de incidenţă ϑ, °	Distanţa interplanară, A°		
		experimental		catalog ASTM
		A	B	
1	8,22	5,39	5,34	5,38
2	8,80	5,04	5,05	5,03
3	11,60	3,83	3,84	3,84
4	12,64	3,52	3,54	3,53
5	13,57	3,29	3,30	3,29
6	14,30	3,12	3,09	3,13
7	14,43	3,09	3,06	3,09
8	15,48	2,89	2,90	2,89

A = polifosfat catenar de Na preparat
B = polifosfat catenar de Na tip sare Maddrell de import.

De asemenea, s-a studiat şi comportarea la calcinare a polifosfatului catenar, preparat în intervalul de temperatură 20—700°C, prin efectuarea analizei termogravimetrice. În figura 5 este prezentată derivatograma obţinută pentru una din probe (identică cu a sării Maddrell de import) din care se vede clar efectul exoterm de trecere a sării Maddrell în ciclotrifosfat, la 443°C, precum şi cel endoterm, corespunzător topirii ciclotrifosfatului la 627,6°C, urmat de un alt efect endoterm de rupere a ciclului trifosfatului la 660°C şi reorganizarea în noi catene polimere a diradicalilor formaţi, care se produce exoterm şi duce, în final, la sarea Graham.

Conţinutul de P_2O_5 total a fost determinat spectrofotometric din maximul de absorbţie a complexului fosfomolibdovanadic format cu ionul PO_4^{3-}, rezultat în urma hidrolizei acide a polifosfatului de sodiu catenar, şi este cuprins între 72—73%.

Conţinutul de substanţă solubilă în apă la 20°C s-a determinat pe cale gravimetrică conform metodei indicate de întreprinderea Nivea — Braşov, care foloseşte polifosfatul catenar greu solubil în compoziţia pastelor de dinţi.

Produsul a fost brevetat [21] ş a intrat în fabricaţie la Combinatul Chimic Valea Călugărească.

Concluzii

Cercetarea întreprinsă a scos în evidenţă posibilitatea de obţinere a polifosfatului catenar tip sare Maddrell, greu solubil, prin calcinarea $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ la temperatura de 350°C, timp de 30—45 min cu un adaos mic (10—15%) de polifosfat catenar greu solubil preparat în prealabil.

Adaosul de polifosfat constituie un iniţiator de policondensare, avînd, totodată, şi rolul unei matrice de structurare a aranjamentului tetraedric PO_4^{3-} în procesul condensării.

Bibliografie

1. GRAHAM, T., Phil. Trans., **123**, 1983, p. 253.
2. THILO, E. şi RATZ, R., Z. Anorg. Chem., **258**, 1949, p. 33.
3. THILO, E. şi SEEMAN, H., Z. anorg. altgem. Chem., **267**, 1951, p. 65.
4. THILO, E. şi KOLDITZ, L., Z. anorg. allgem. Chem., **44**, 1955, p. 196
5. VAN WAZER, J. R., „Phosphorous and its Compounds", *I*, Ed. Mis, souri, 1958.
6. VAN WAZER, J. R. şi GRIFFITH, E. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6 140.
7. VAN WAZER, J. R., CALLIS, C. F. şi SHOVLERY, J. N., J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 4 945; **78**, 1956, p. 5 715; **79**, 1957, p. 2 719
8. BELL, J., Anal. Chem., **19**, 1947, p. 47; **24**, 1952, p. 1 997.
9. Norme francaise omoloque T 20-484, 485, 491, 1979.
10. KEELER, R. A., Anal. Chem., **26**, 1954, p. 933.
11. DALLON, K. B. şi WADDINGTON, T. C., J. Chem. Soc. A, 7, 1970. p. 1 146.
12. NEBELUNG, A. şi GEHRING, O., Brevet R.F.G. nr. 2 161, 1971, 600.
13. * * * Brevet Anglia, 1 296 751, 1972.
14. ADRIAN, R., SOMMER, K. şi WEBER, H., Brevet R.F.G. 26, 16 740, 1976.
15. DUDRIETH, S. F., „Inorganic Syntheses", 3, Ed. Mc Graw Hill. New York, 1950, p. 85.
16. DUPIN DE SALLIER, A., C. R. Acad. Sci., Seria C., **272**, nr. 17, 1971, p. 1941.
17. Brevet S.U.A., 2, 356 799, 1969.
18. PELLETIER, A., J. Amer. Soc., **81**, 1959, p. 79.
19. DUPIN DE SALLIER, A., HOGNON, B. şi BOULLE, A., C. R. Acad. Sci., Seria C., **273**, nr. 3, 1971, p. 290.
20. DUPIN DE SALLIER, A. şi DUGLEUX, P., C. R. Acad. Sci. Paris-Seria C, **12**, 1972, p. 11, 1 463.
21. DUPIN DE SALLIER, A., C. R. Acad. Sci. Paris, Seria C, **276**, 1972, p. 1 211.
22. LIEDLOFF, B., ZOBEL, D. şi KONERDING, K., Brevet R.F.G, **143**, **254**, 1970.
23. LIEDLOFF, B. şi KONERDING, K., Brevet R.F.G. **142**, **959**, 1981
24. LIEDLOFF, B. şi KONERDING, K., Brevet R.F.G. **136**, **959**, 1978.
25. LIEDLOFF, B. şi KONERDING, K., Brevet R.F.G. **137**, **573**, 1979.
26. DAINTY, P. J., Brevet Anglia, nr. 1 296 751, 1970.
27. BEJAN, C., PINCOVSCHI, E., CĂTUNEANU, R. şi STOICA, L. Brevet RO, nr. 90 285, 1986.

Intrat în redacţie: 10.VI.1989

DUMITRU TIȚA
ZENO SIMON

Tiocianatul bazic de plumb: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$.

I. Cinetica reacției de deshidratare în condiții neizoterme

C.Z.: 542.936:546.815

S-a studiat comportarea la încălzire a tiocianatului bazic de plumb: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. Descompunerea acestuia are loc în mai multe etape, produsul final al descompunerii la 350°C fiind constituit dintr-un amestec de oxid și sulfură. Pentru reacția de deshidratare, s-au determinat parametrii cinetici: n, E_a, k, *și Z. În acest scop, s-au utilizat metode corespunzătoare cineticii neizoterme, cum ar fi: Freeman-Carroll, Coats-Redfern, Urbanovici, Segal, Fuoss, Ribas etc.*

The thermal behaviour of the basic lead thiocyanate: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ has been studied. Its decomposition takes place in several stages, the final product of the decomposition (350°C) being a mixture of oxide and sulphide. For the dehydration reaction, the following kinetic parameters have been determined: n, E_a, K and Z. For this purpose methods corresponding to the un-isothermal kinetics were used, as for instance: Freeman-Carroll, Coats-Redfern, Urbanovici, Segal, Fuoss, Ribas, a.s.o.

Изучено поведение при нагревании основного тиоцианата свинца: $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$ *Разложение этого продукта происходит в несколько этапов, причём конечный продукт разложения при 350° состоит из смеси оксида и сульфида. Для реакции дегидратации были определены кинетические параметры: n, E_a, к и Z. С этой целью были использованы соответствующие методы неизотермической кинетики, как например методы Фримэна-Кэррола, Коутса-Редферна, Урбановича — Сегала, Фуосса, Рибасса и т.д.*

Sărurile bazice ale plumbului sînt cunoscute de mult timp, unele dintre ele fiind produse naturale (hidroceruzitul). Dintre compușii bazici sintetizați, cei mai cunoscuți sînt: carbonații [1—3], sulfații [4—6], azotații [7—9], halogenurile [10, 11] și perclorații [12—15].

Pe linia preocupărilor privind studiul unor săruri bazice, s-a abordat și clasa tiocianaților bazici de plumb, cu atît mai mult cu cît plumbul se numără printre cationii ce hidrolizează în proporție destul de mare, iar hidroliza (alături de descompunerea termică) constituie încă modalitatea principală de preparare a sărurilor bazice.

În cadrul cercetărilor efectuate, a fost pusă în evidență existența a doi tiocianați bazici: $Pb(SCN)_2 \cdot Pb(OH)_2$ și $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$. Condițiile de formare a acestora, precum și descompunerea termică a $Pb(SCN)_2 \cdot Pb(OH)_2$ au constituit obiectul unor lucrări publicate [16] sau în curs de publicare [17].

Pentru completarea informațiilor cu privire la compusul $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, această lucrare are drept scop studiul comportării termice în regim neizoterm. De asemenea, lucrarea abordează și calculul parametrilor cinetici pentru reacția de deshidratare.

Chim. DUMITRU TIȚA, Institutul Politehnic — Timișoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. dr. chim. ZENO SIMON, Institutul de Medicină — Timișoara.

Partea experimentală

Probele de tiocianat bazic de plumb supuse descompunerii termice fac parte din seturile de experiențe descrise anterior [16].

Investigațiile termice au fost efectuate cu ajutorul unui derivatograf M.O.M. Budapesta de tip Paulik, Paulik, Erdey, pentru domeniul de temperatură 20—1 000°C, iar ca material de referință a servit α-Al_2O_3. S-a lucrat cu diferite viteze de încălzire: 2,5; 5 și 10°C/min.

Rezultate și discuții

a. *Studiul neizoterm*

Descompunerea termică a tiocianatului bazic de plumb are loc în mai multe etape, unele dintre ele neputînd fi delimitate decît în cadrul studiului izoterm. Produsul final al descompunerii la 350°C

este constituit dintr-un amestec de oxid de plumb şi sulfură de plumb. Încălzită în continuare, sulfura se oxidează parţial la sulfat de plumb, care la peste 900°C se topeşte. În prima etapă de descompunere, corespunzătoare intervalului de temperatură 120—150°C, cu viteza maximă de descompunere corespunzătoare temperaturii de circa 135°C, se elimină o moleculă de apă provenită din grupările hidroxil. Pierderea de masă este însoţită de un efect endoterm pe curba ATD.

A doua etapă corespunde descompunerii parţiale a tiocianatului, cu formarea PbS, CO_2, N_2 şi parţial SO_2, precum şi trecerii oxidului de plumb în sulfură de plumb, datorită sulfului prezent. Intervalul de temperatură corespunzător este 180—220°C, cu viteza maximă de descompunere corespunzătoare temperaturii de circa 200°C.

Caracteristic acestei etape de descompunere este faptul că procesele respective au loc cu viteză foarte mare şi, deci, într-un timp scurt, indiferent de viteza de încălzire.

Ca un rezultat al vitezei foarte mari cu care au loc procesele în această etapă, pe curba ATD se distinge un efect exoterm corespunzător formării CO_2 şi SO_2, astfel încît efectul endoterm care ar trebui să caracterizeze formarea sulfurii din oxid este eclipsat.

În etapa a treia, cu intervalul de temperatură 260—310°C şi viteza maximă de descompunere corespunzătoare temperaturii de 300°C, are loc eliminarea celor două molecule de apă neeliminate în prima etapă. Procesul respectiv este însoţit de un efect endoterm.

Etapa a patra corespunde descompunerii tiocianatului rămas, intervalul de temperatură corespunzător fiind 310—350°C, iar viteza maximă de descompunere corespunde temperaturii de 330°C. Ca şi în etapa a doua, efectul endoterm de pe curba ATD este eclipsat de un efect exoterm puternic, corespunzător formării CO_2 şi SO_2, precum şi oxidării parţiale a sulfurii la sulfat.

Prin urmare, în etapa a cincea, o parte din sulfura formată este oxidată la sulfat de plumb. Intervalul de temperatură ce caracterizează acest proces este de 360—600°C.

În ansamblu, reacţiile chimice care au loc pot fi descrise de următoarele ecuaţii chimice:

$$3\,Pb(OH)_2 \cdot Pb(SCN)_2 \rightarrow PbO \cdot 2\,Pb(OH)_2 \cdot Pb(SCN)_2 + H_2O \quad (I)$$

$$2[PbO \cdot 2\,Pb(OH)_2 \cdot Pb(SCN)_2] \rightarrow$$

$$\rightarrow 4\,Pb(OH)_2 \cdot (3+x)\,PbS \cdot (1-x)\,Pb(SCN)_2 + 2(1+x)\,CO_2 + (1+x)\,N_2\,(+\,SO_2) \quad (II)$$

$$4\,Pb(OH)_2 \cdot (3+x)\,PbS \cdot (1-x)\,Pb(SCN)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 4\,PbO \cdot (3+x)\,PbS \cdot (1-x)\,Pb(SCN)_2 + 4H_2O \quad (III)$$

$$4\,PbO \cdot (3+x)\,PbS \cdot (1-x)\,Pb(SCN)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2(2\,PbO \cdot 2\,PbS) + 2(1-x)CO_2 + (1-x)N_2 + (1-x)SO)_2 \quad (IV)$$

$$2\,PbO \cdot 2\,PbS \rightarrow 2\,PbO \cdot PBS \cdot PbSO_4 \quad (V)$$

Una dintre derivatogramele obţinute este prezentată în figura 1.

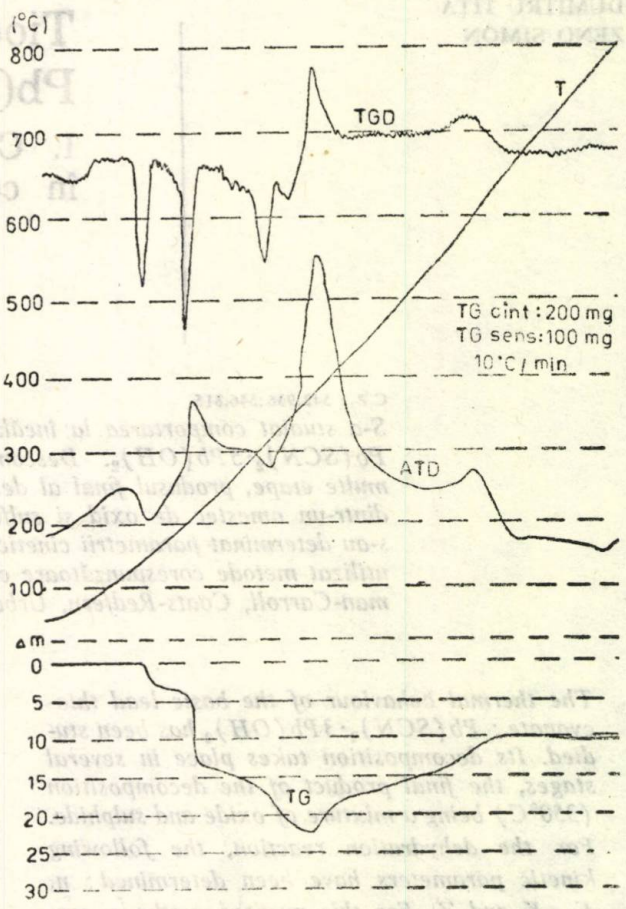


Fig. 1. Derivatograma corespunzătoare descompunerii $Pb(SCN)_2 \cdot 3Pb(OH)_2$.

b. *Cinetica neizotermă*

Calculul energiei de activare, cît şi al altor parametri cinetici cu ajutorul datelor obţinute din experimente efectuate la o temperatură crescîndă este un proces mult mai convenabil decît în cazul efectuării de experimente la temperaturi în regim izoterm.

Dintre cele patru etape de descompunere, pentru studiul cinetic a fost abordată prima etapă (cea corespunzătoare eliminării unei molecule de apă), deoarece celelalte două (a II-a şi a IV-a) decurg cu viteză mare, astfel că forma curbelor TG şi TGD nu permite prelucrarea acestora, chiar la viteza de încălzire de 2,5°C/min.

Ecuaţia cinetică diferenţială valabilă, în general, în cinetica omogenă, iar în anumite cazuri şi în cinetica eterogenă, are următoarea formă:

$$d\alpha/dt = k\,(1-\alpha)^n \quad (1)$$

în care:

α este gradul de transformare (conversie) a reactantului în produşi de reacţie;
k — constanta de viteză;
t — timpul de reacţie;
n — ordinul de reacţie.

Utilizînd ecuaţia lui Arrhenius:

$$k = Z \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

expresia (1) devine:

$$d\alpha/dt = Z \cdot e^{-E_a/RE} \cdot (1 - \alpha)^n \qquad (3)$$

în care:

E_a este energia de activare;
Z — factorul preexponențial;
R — constanta gazelor perfecte;
T — temperatura, K.

Prin logaritmare, expresia (3) devine:

$$\log(d\alpha/dt) = \log Z - E_a/2{,}303\,RT + n \log(1 - \alpha) \qquad (4)$$

Pentru rezolvarea ecuației (3), în scopul utilizării ei în cinetica de reacție eterogenă, se pot aplica: metode diferențiale, metode ce utilizează diferențe de diferențiale sau metode integrale.

Cu toate că presupune un volum mare de lucru, una dintre metodele cel mai des folosite, în special, pentru calculul ordinului de reacție este m e t o d a F r e e m a n - C a r r o l l [18, 19]. Această metodă se bazează pe aplicarea operatorului de diferență finită Δ ecuației (4), obținîndu-se:

$$\Delta \log(d\alpha/dt) = -E_a \cdot \Delta(1/T)/2{,}303\,R + n\Delta \log(1 - \alpha) \qquad (5)$$

Prin împărțire cu $\Delta \log(1-\alpha)$ se obține:

$$\frac{\Delta \log(d\alpha/dt)}{\Delta \log(1 - \alpha)} = n - \frac{E_a \cdot \Delta(1/T)}{2{,}303\,R\,\Delta \log(1 - \alpha)} \qquad (6)$$

Reprezentarea grafică a lui $\frac{\Delta \log(d\alpha/dt)}{\Delta \log(1-\alpha)} = g(\alpha)$ în funcție de $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-\alpha)} = f(\alpha)$ conduce la o dreaptă din a cărei pantă și ordonată la origine, cu ajutorul analizei de regresie [20], se calculează energia de activare și ordinul de reacție. Valorile experimentale utilizate în calcul sînt următoarele:

T, K	390	393	396	400	403	406,5	410,5
$d\alpha/dt$	4,0	4,9	6,05	7,8	9,05	10,25	11,15
$1 - \alpha$	0,779	0,750	0,712	0,667	0,612	0,537	0,437

Reprezentarea grafică este redată în figura 2.

Valorile parametrilor dreptei și a parametrilor cinetici, împreună cu erorile corespunzătoare, sînt: $b \pm tS_b = -5{,}43 \pm 0{,}44$; $a \pm tS_a = 1{,}00 \pm 0{,}08$, respectiv $E_a \pm tS_{E_a} = (104 \pm 8)$ kJ·mol^{-1}; $n \pm t\,S_n = 1{,}00 \pm 0{,}08$.

Valoarea ordinului de reacție confirmă faptul că, în general, procesele de deshidratare decurg după o cinetică de ordinul unu.

Exprimînd viteza de încălzire sub forma:

$$\beta = dT/dt \qquad (7)$$

și înlocuind în ecuația (3), C o a t s și R e d f e r n [19, 21] au integrat această ecuație, iar după logaritmare au obținut următoarele ecuații:

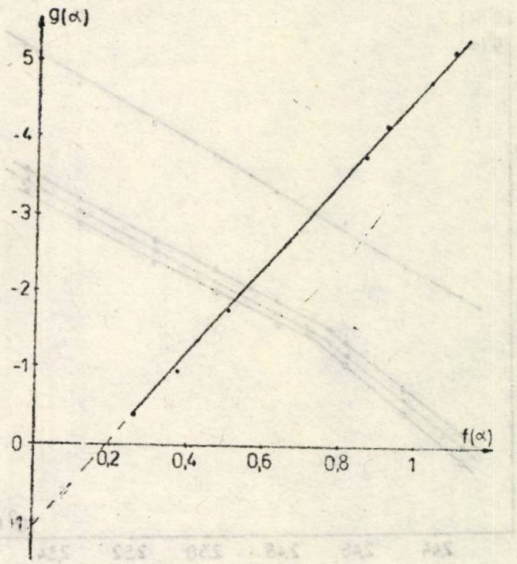


Fig. 2. Reprezentarea grafică a detelor obținute prin metoda Freeman-Carroll

$$\log[1 - (1 - \alpha)^{1-n}/T^2 \cdot (1 - n)] = \log\left[\frac{ZR}{\beta E_a} \cdot (1 - 2\,RT/E_a)\right] - E_a/2{,}303\,RT$$

pentru $n \neq 1$ (8)

și:

$$\log[-\ln(1 - \alpha)/T^2] = \log\left[\frac{ZR}{\beta E_a}(1 - 2\,RT/E_a)\right] - E_a/2{,}303\,RT \quad \text{pentru } n = 1 \qquad (9)$$

Deoarece $2\,RT/E_a \ll 1$, acest termen se neglijează, astfel încît reprezentarea grafică a lui $\log[1 - (1-\alpha)^{1-n}/T^2 \cdot (1-n)] = g'(\alpha)$ și $\log[-\ln(1-\alpha)/T^2] = g''(\alpha)$ în funcție de $1/T$ (de fapt $10^3/T$) duce la o dreaptă pentru $n = 1$. Din panta acestei drepte $b \pm tS_b = -5{,}74 \pm 0{,}25$ s-a determinat energia de activare: $E_a \pm tS_{E_a} = (109 \pm 5)$ kJ·mol^{-1}, iar din ordonata la origine $a = 8{,}14$ s-a determinat factorul preexponențial $Z = 1{,}5 \cdot 10^{11}$ s^{-1}. Pentru constanta de viteză, determinată cu ajutorul relației (2), s-a obținut valoarea: $k = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} la temperatura de 410 K. Reprezentarea grafică este redată în figura 3.

Valorile experimentale utilizate în calcul sînt următoarele:

T, K	392	395	398	400,5	403	406	408,5	411
$1 - \alpha$	0,894	0,862	0,828	0,794	0,744	0,697	0,616	0,556

Tot prin integrare au rezolvat și U r b a n o v i c i și S e g a l [22] expresia (3). În aceasta au introdus expresia vitezei de încălzire (7), au folosit teorema mediei și au integrat între limite de domenii mici ale variabilelor: temperatura și gradul de conversie, obținînd o ecuație de forma:

$$(\alpha_{j+1} - \alpha_j)/(1 - \alpha_{jj+1})^n = Z \cdot (T_{j+1} - T_j) \cdot e^{-E_a/RT_{jj+1}}/\beta \qquad (10)$$

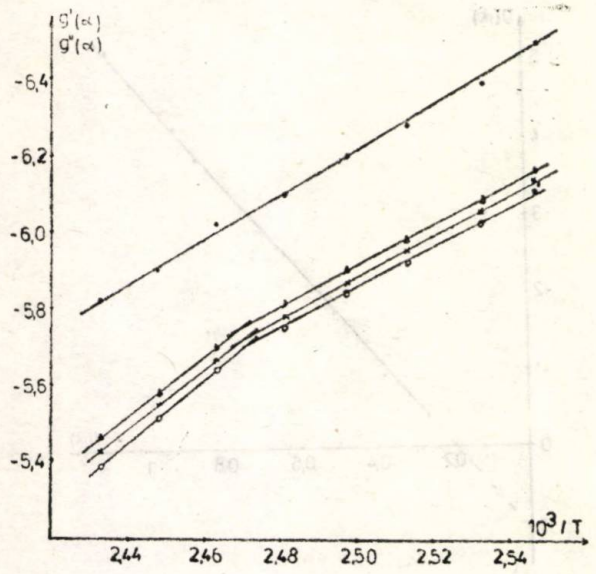


Fig. 3. Reprezentarea grafică a datelor obținute prin metoda Coats-Redfern:
•) $n = 1$; ○) $n = 6/5$; ×) $n = 3/4$; Δ) $n = 2/3$

unde:

$$\alpha_{jj+1} = (\alpha_j + \alpha_{j+1})/2 \qquad (11)$$

și:

$$T_{jj+1} = (T_j + T_{j+1})/2 \qquad (12)$$

Considerînd trei variante ale ecuației (10), pentru temperaturile $T_1 \ldots T_6$, astfel încît $T_{j+1} - T_j = T_j - T_{j-1} = \ldots = \Delta T$, prin logaritmare se obțin ecuații de forma:

$$\log Z + n \log (1 - \alpha_{jj+1}) - E_a/2{,}303\, RT_{jj+1} = \log [(\alpha_{j+1} - \alpha_j)\beta/(T_{j+1} - T_j)] \qquad (13)$$

Prin rezolvarea sistemului (13) cu următoarele date experimentale:

T, K	388	393	398	403	408	413
α	0,192	0,296	0,433	0,587	0,733	0,867

se obțin următoarele rezultate: $n = 1{,}03$; $E_a = 106\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $Z = 7{,}8\cdot10^{11}\ \text{s}^{-1}$; $k = 1{,}4\cdot10^{-2}\ \text{s}^{-1}$.

Plecînd de la metoda expusă anterior, U r b a n o v i c i și S e g a l [23] au elaborat o nouă metodă de calcul, utilizînd viteze locale de încălzire și un procedeu iterativ pentru evaluarea parametrilor cinetici.

Înlocuind viteza de încălzire din ecuațiile (13) cu expresia:

$$\beta_{ik} = (T_k - T_i)/(t_k - t_i) \qquad (14)$$

se obțin ecuații de forma:

$$\log Z + n \log (1 - \alpha_{ik}) - E_a/2{,}303\, RT_{ik} = \log [(\alpha_k - \alpha_i)/(t_k - t_i)] \qquad (15)$$

α_{ik} și T_{ik} avînd aceeași semnificație ca în cazul precedent.

Prin rezolvarea sistemului (15) cu următoarele date experimentale:

α	0,2	0,4	0,7	0,9
T, K	387,5	398,5	407,5	415,5
t, min	14,66	15,37	16,13	16,74

pentru trei iterații, se obțin următoarele rezultate pentru temperatura 404 K:

	iterația 0	iterația I	iterația II	iterația III
n	1,02	0,96	0,98	0,98
E_a, kJ·mol^{-1}	103	105	108	108
Z, s^{-1}	$3{,}9\cdot10^{11}$	$7{,}2\cdot10^{11}$	$1{,}8\cdot10^{12}$	$2\cdot10^{12}$
k, s^{-1}	$1{,}59\cdot10^{-2}$	$1{,}55\cdot10^{-2}$	$1{,}61\cdot10^{-2}$	$1{,}53\cdot10^{-2}$

Utilizînd curba TG, *metoda Fuoss* [19, 24] ia în considerare masa activă a probei care suferă descompunere: $m_i = m_{t_i} - m_f$. Pentru evaluarea energiei de activare, F u o s s și colaboratorii recomandă determinarea vitezei maxime de reacție $(dm/dT)_{max}$ a temperaturii corespunzătoare T_{max}, precum și a masei de substanță nedescompusă asociată cu viteza maximă de reacție, m_i.

Aceste mărimi corespund punctului de inflexiune pe curba TG, iar principiul operațional al acestei metode este redat în figura 4.

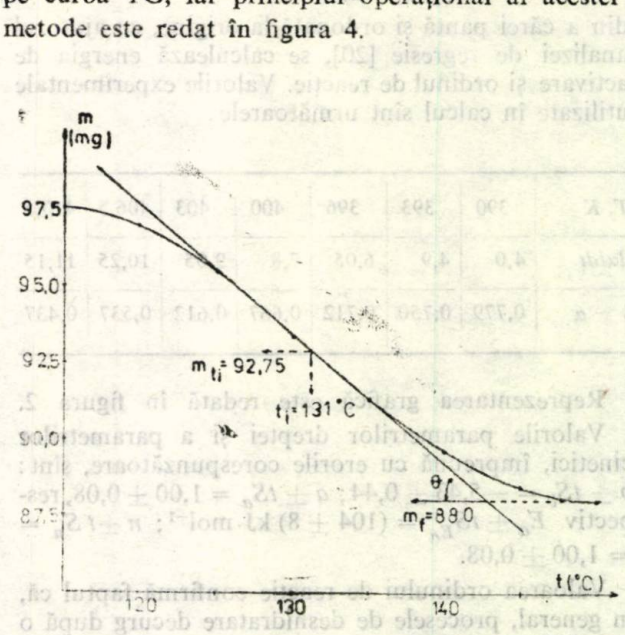


Fig. 4. Reprezentarea grafică a datelor obținute prin metoda Fuoss:

$$m_i = m_{t_i} - m_f = 92{,}75 - 88 = 4{,}75$$

$$T_i = 404\ \text{K};\ (dm/dT)_i = \text{tg}\ \theta = -0{,}365$$

m_i — masa activă a probei în punctul de inflexiune; m_{t_i} — masa probei în punctul de inflexiune; m_f — masa finală a probei; T_i — temperatura în punctul de inflexiune; $(dm/dT)_i$ — panta curbei TG în punctul de inflexiune.

În aceste condiții, energia de activare se determină cu relația:

$$E_a = -\left(\frac{RT_i^2}{m_i}\right)\cdot\left(\frac{dm}{dT}\right)_i \qquad (16)$$

iar factorul preexponențial cu relația:

$$Z = -\left(\frac{\beta}{m_i}\right)\cdot\left(\frac{dm}{dT}\right)_i \cdot \frac{1}{\exp(-E_a/RT_i)} \qquad (17)$$

Considerînd că ordinul de reacție este unu, pentru ceilalți parametri cinetici au fost obținute următoarele valori: $E_a = 104$ kJ·mol^{-1}; $Z = 4\cdot10^{11}$ s^{-1}; $k = 1{,}3\cdot10^{-2}$ s^{-1} pentru temperatura de 404 K.

Luîndu-se în considerare porțiunea aproximativ liniară a curbei termogravimetrice, cuprinsă între $\alpha = 0{,}2$ și $\alpha = 0{,}8$, și utilizînd ecuația Coats-Redfern în forma integrată, R i b a s ș.a. [25] au obținut următoarea expresie pentru calculul energiei de activare:

$$E_a = [-R(T^2 - n^2)/2n]\ln[g(\alpha_{0{,}2})(T+n)^2/g(\alpha_{0{,}8})(T-n)^2] \qquad (18)$$

unde:

T este temperatura corespunzătoare lui $\alpha = 0{,}5$;
$T - n$ — temperatura corespunzătoare lui $\alpha = 0{,}2$;
$T + n$ — temperatura corespunzătoare lui $\alpha = 0{,}8$;
$2n = \Delta T$ — diferența de temperatură pentru care $\alpha = 0{,}8$, respectiv 0,2;
$g(\alpha)$ — ecuația cinetică ce caracterizează procesul de deshidratare, și anume: $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/1}$.

Cu temperaturile 385,5; 401,75 și 411,5 K, corespunzătoare lui $\alpha = 0{,}2$; 0,5 și 0,8 a fost obținută următoarea valoare pentru energia de activare: $E_a = 108$ kJ·mol^{-1}.

Concluzii

Descompunerea termică a tiocianatului bazic de plumb: $Pb(SCN)_2 \cdot 3\,Pb(OH)_2$ are loc în mai multe etape, produsul final al descompunerii la 350°C fiind constituit dintr-un amestec de oxid de plumb și sulfură de plumb.

Valorile parametrilor cinetici determinate cu diferite metode de calcul concordă între ele, ceea ce înseamnă că aceste valori au fost corect calculate, iar metodele utilizate se pretează la astfel de calcule.

Studiul cinetic indică faptul că reacția de deshidratare a acestui compus urmează o cinetică de ordinul unu.

Bibliografie

1. PANNETIER, G., FENISTEIN, S. și DIEGO-MARIAADASSOU, G., Bull. Soc. Chim. France, nr. 4, 1964, p. 701.
2. BALL, M. C. și CASSON, M. J., J. Therm. Anal., **28**, nr. 2, 1983, p. 371.
3. CRIADO, J. M., GONZALES, M. și MACIAS, M., Thermochim. Acta, nr. 113, 1987, p. 39.
4. BURBANK, J., J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 1, 1966, p. 10.
5. MARGULIS, E. V. și BEISEKEEVA, L. I., Zh. Neorg. Khim., **11**, nr. 6, 1966, p. 1 477.
6. TRIDOT, G., BOIVIN, J. C. și THOMAS, D., J. Thermal. Anal., *1*, nr. 1, 1969, p. 35.
7. BRUSSET, H., MARTIN, J. J. P. și PELTIER, C., Bull. Soc. Chim. France, nr. 4, 1967, p. 1 127.
8. WEXLER, T., CORNILESCU, D., ORTENBERG, E. și PINCOVSCHI, E., Mater. Plast., **8**, nr. 7, 1971, p. 368.
9. EIICHI NARITA și colăb., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 1, 1984, p. 309.
10. DENNIS, J., HENISCH, H. K. și CHERIN, P., J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 12, 1965, p. 1 240.
11. DANILOV, V. V., ZAITSEV, V. S. și RAVDEL, A. A., Zh. Prikl. Khim., **47**, nr. 9, 1974, p. 1 930.
12. REIF, F. și MÜLLER, A., Z. Anorg. Allg. Chem., **229**, nr. 1, 1936, p. 285.
13. GOLUB, A. M., BARAN, A. A. și TSITSURINA, T. I., Ukr. Khim. Zh., nr. 27, 1961, p. 443.
14. MARPLE, L. W. și HUME, D. N., J. Chem. and Eng. Data, **9**, nr. 3, 1964, p. 432.
15. OLIN, A. și HONG, H. S., Acta Chem. Scand. Ser. A, **28**, nr. 2, 1974, p. 233.
16. TIȚA, D. și SIMON, Z., Bul. șt. tehn. Inst. Polit., Timișoara, ser. Chimie, 33, 1988, p. 101.
17. TIȚA, D. și SIMON, Z., Bul. șt. tehn. Inst. Polit. „Traian Vuia", Timișoara, ser. Chimie, 34, 1989, în curs de publicare.
18. FREEMAN, E. S. și CARROLL, B., J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 394.
19. SEGAL, E. și FĂTU, D., „Introducere în cinetica neizotermă", Ed. Academiei R.S.R., București, 1983.
20. CEAUȘESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică, București, 1982, p. 208.
21. COATS, A. W. și REDFERN, J. P., Nature, *201*, 1964, p. 69.
22. URBANOVICI, E. și SEGAL, S., Thermochim. Acta, nr. 78, 1984, p. 441.
23. URBANOVICI, E. și SEGAL, S., Thermochim. Acta, nr. 107, 1986, p. 359.
24. FUOSS, R. M., SALYER, I. O. și WILSON, H. S., J. Polymer Sci. 2A, 1964, p. 3 147.
25. RIBAS, J., SERRA, M. și ESCUER, A., Thermochim. Acta, nr. 91, 1985, p. 107.

Intrat în redacție: 16.XII.1989

VSEVOLOD RADCENCO
ALEXANDRU DOBROVICESCU

Analiza comportării reale, optimizate, a instalației criogenice de refrigerare cu o laminare, prin prisma minimizării generării de entropie

C.Z.: 621.56

Sînt analizate, prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru, funcționarea și dimensionarea unei instalații de refrigerare cu azot de tip Linde. Studiul a fost realizat cu ajutorul unor programe complexe de calcul care țin seama de caracteristicile pieselor componente ale echipamentului criogenic și de comportarea agentului de lucru la modificarea condițiilor de funcționare. Este prezentată funcționarea optimizată a instalației la variația presiunii de comprimare, a vitezei de curgere a agentului criogenic prin schimbătorul recuperator, a temperaturii mediului ambiant și a temperaturii din camera de refrigerare.

Taking into account the losses determined by the internal and external irreversibility of the working process, the functioning and the dimensioning of the refrigeration equipment with Linde nitrogen was analysed. The study was done by complex calculation programmes taking into account the characteristics of the cryogenic components and the behaviour of the working agent when the functioning conditions are modified. The paper also presents the optimized functioning of the equipment to compression pressure variations, the flow rate of the cryogenic agent of the environmental temperature, and of the temperature in the refrigeration chamber.

Функционирование и расчет холодильной установки на азоте, типа Линде, рассматриваются под углом потерь, вызываемых внутренней и внешней необратимостью рабочих процессов. Изучение проводилось при помощи сложных вычислительных программ с учетом характеристик составляющих частей криогенного оборудования и поведения рабочего агента при изменении условий функционирования. Описано оптимизированное функционирование установки при изменении давления сжатия, скорости течения криогенного агента через теплообменник рекуператор, температуры окружающей среды и температуры холодильной камеры.

Pornind de la premisa că economicitatea oricărui tip de instalație criogenică este condiționată de valorile pierderilor provocate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru, analiza scoate în evidență pentru o instalație de refrigerare de tip Linde, că performanțele ciclului de lucru funcționînd în condiții reale sînt afectate de eficiența pieselor componente ale echipamentului criogenic, de geometria suprafețelor de transfer de căldură, de pierderile de presiune și de diferențele de temperatură la capetele schimbătorului recuperator.

1. Schema instalației de refrigerare, ciclul de calcul și notațiile utilizate

În figura 1 sînt prezentate schema (fig. 1, *a*) și procesele de lucru în diagrama *T-s* (fig. 1, *b*) ale unei instalații de refrigerare prin laminare simplă.

Spre deosebire de instalația de lichefiere, în cazul refrigerării, presiunea curentului secundar de gaz poate fi mai mică sau mai mare decît presiunea mediului ambiant $p_1 \lesssim p_a$.

Ipotezele simplificatoare particulare ciclului de refrigerare sînt următoarele:

— temperatura T_f, a camerei de refrigerare *CF*, superioară cu ΔT_f temperaturii de vaporizare T_0, rămîne constantă în timpul funcționării instalației;

— vaporizarea 4—5 este un proces izobar-izoterm care se desfășoară la presiunea p'_0 și temperatura T_0.

Din ecuația de bilanț energetic aplicată conturului reprezentat cu linie întreruptă în figura 1, pentru 1 kg/s de gaz comprimat în compresor, rezultă:

$$q_0 = \Delta h_{T_a} - (q_n + q_{tz}) \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = \frac{\text{kW}}{\text{kg/s}}\right], \qquad (1)$$

adică puterea de refrigerare este egală cu efectul izotermic de laminare diminuat de pierderile de frig datorate recuperării incomplete și pătrunderii de căldură prin izolație.

Prof. dr. ing. VSEVOLOD RADCENCO și conf. dr. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Mecanică.

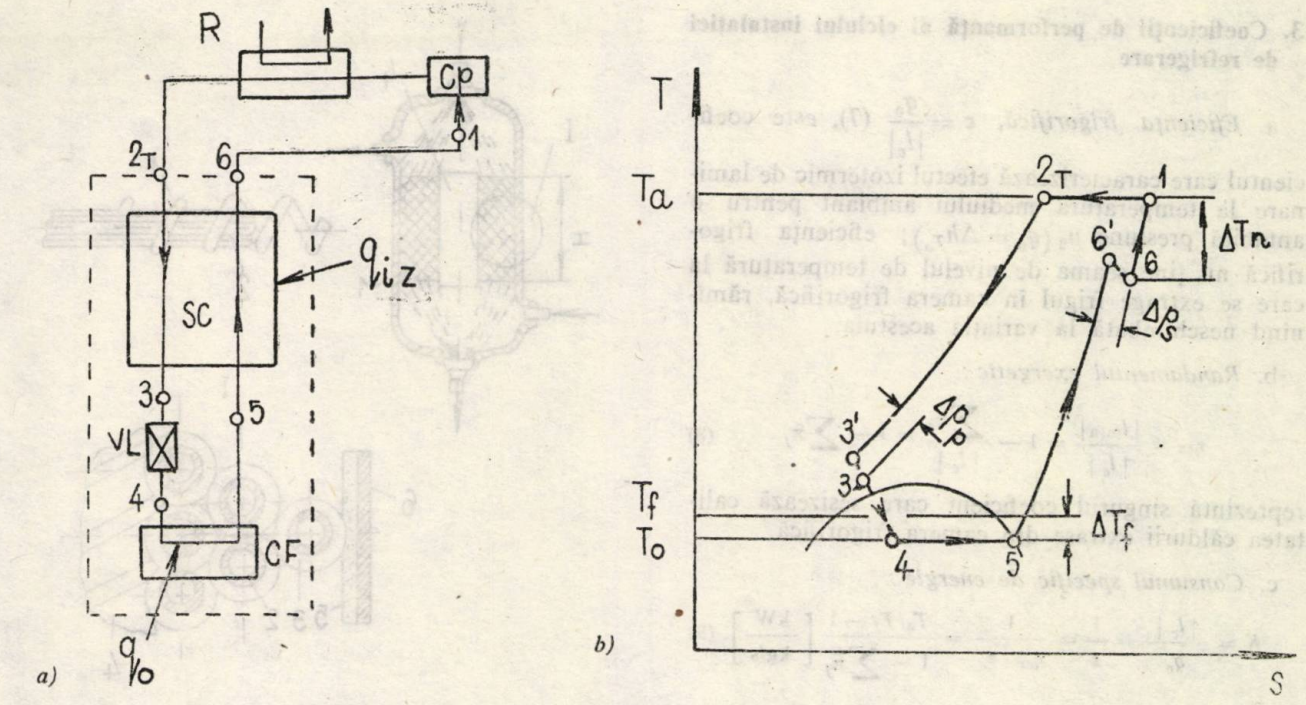


Fig. 1

2. Bilanţul exergetic al instalaţiei

Corelînd pe baza teoremei Gouy-Stodola ecuaţiile de bilanţ energetic şi entropic aplicate sistemului considerat, pentru 1 kg/s de agent criogenic se obţine ecuaţia de bilanţ exergetic:

$$\sum e_q = l_c + \sum \pi_i \tag{2}$$

Din analiza schimburilor specifice de căldură dintre agentul termic şi mediul exterior şi a pierderilor specifice datorate ireversibilităţii proceselor de lucru rezultă că:

$$\sum e_q = e_{q_0} + e_{q_{iz}} + e_{q_n} + e_{q_{comp}} \tag{3}$$

şi

$$\sum \pi_i = \pi_{\Delta p_p} + \pi_{\Delta p_s} + \pi_{\Delta T} + \pi_l + \pi_{i_c} \tag{4}$$

în care: e_{q_0} reprezintă exergia căldurii preluate de agentul de lucru din camera frigorifică la nivelul de temperatură T_0, $e_{q_{comp}}$ — exergia căldurii cedate mediului exterior în procesele care au loc în compresorul instalaţiei (compusă din exergia căldurii cedate în comprimare (e_{q_c}), exergia căldurii cedate în refulare (e_{q_r}), exergia căldurii cedate într-un proces izobar de răcire de la temperatura de refulare pînă la temperatura de aspiraţie T_a), iar π_{i_c} este pierderea datorată ireversibilităţii interne în procesul de comprimare în compresor.

Deoarece $l_c < 0$ rezultă că ecuaţia (2) poate fi scrisă sub forma:

$$|l_c| = -e_{q_0} - e_{q_{iz}} - e_{q_n} - e_{q_{comp}} + \\ + \pi_{\Delta p_p} + \pi_{\Delta p_s} + \pi_{\Delta T} + \pi_l + \pi_{i_c} \tag{5}$$

Termenii ecuaţiei (5) au următoarea semnificaţie fizică:

— $-e_{q_0} = |e_{q_0}|$, reprezintă exergia puterii frigorifice specifice cu semnificaţia lucrului mecanic minim necesar pentru realizarea unui ciclu Carnot inversat, delimitat de temperatura de vaporizare T_0 şi de temperatura mediului ambiant T_a:

— $e_{q_{iz}} = |e_{q_{iz}}| = \pi_{q_{iz}}$, reprezintă pierderea de exergie datorată izolării incomplete;

— $e_{y_n} = |e_{y_n}| = \pi_{q_n}$, cu semnificaţia exergiei pierdute datorită încălzirii incomplete a gazului în schimbătorul de căldură recuperator;

— $e_{q_{comp}} = |e_{q_{comp}}| = \pi_{e_c}$, reprezentînd pentru compresor pierderea datorată ireversibilităţii externe a transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură cu mediul exterior.

Luînd în considerare şi pierderea datorată transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură în camera frigorifică, $\pi_{\Delta T_f} = |e_{q_0}| - |e_{q_f}|$, şi notînd $\pi_c = \pi_{i_c} + \pi_{e_c}$, ecuaţia de bilanţ (5) devine:

$$|l_c| = |e_{q_f}| + \pi_{\Delta T_f} + \pi_{q_{iz}} + \pi_{q_n} + \pi_{\Delta p_p} + \pi_{\Delta p_s} + \pi_{\Delta T} + \\ + \pi_l + \pi_c = |e_{q_f}| + \sum_{j=1}^{8} \pi_j = |l_{\min_c}| + \sum_{j=1}^{8} \pi_j \tag{6}$$

relaţie care arată că lucrul mecanic consumat în procesul de comprimare se regăseşte parţial în lucrul mecanic minim necesar pentru realizarea unui ciclu Carnot inversat între temperaturile T_f şi T_a, restul servind pentru acoperirea pierderilor datorate ireversibilităţii interne şi externe a proceselor de lucru.

3. Coeficienţii de performanţă ai ciclului instalaţiei de refrigerare

a. *Eficienţa frigorifică*, $\varepsilon = \frac{q_0}{|l_c|}$ (7), este coeficientul care caracterizează efectul izotermic de laminare la temperatura mediului ambiant pentru o anumită presiune $p_2\,(q_0 = \Delta h_{T_a})$; eficienţa frigorifică nu ţine seama de nivelul de temperatură la care se extrage frigul în camera frigorifică, rămînînd neschimbată la variaţia acestuia.

b. *Randamentul exergetic :*

$$\eta_{ex} = \frac{|l_{min}|}{|l_c|} = 1 - \frac{\sum \pi_j}{|l_c|} = 1 - \sum \bar{\pi}_j \qquad (8)$$

reprezintă singurul coeficient care sesizează calitatea căldurii extrase din camera frigorifică.

c. *Consumul specific de energie :*

$$K = \frac{|l_c|}{q_0} = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\eta_{ex} \cdot \varepsilon_c} = \frac{T_a/T_f - 1}{1 - \sum \bar{\pi}_j} \left[\frac{\text{kW}}{\text{kg/s}}\right] \qquad (9)$$

4. Schimbătorul de căldură recuperator. Calculul pierderilor de presiune şi al raportului optim al vitezelor din curentul primar şi secundar

Se consideră că instalaţia de refrigerare este echipată cu un schimbător de căldură recuperator, compact, de tip serpentină [1], avînd suprafaţa exterioară a ţevii extinsă prin înfăşurarea unui fir de sîrmă de cupru (fig. 2).

Curentul primar trece prin interiorul ţevilor, iar gazul din curentul secundar, prin spaţiul intertubular al ţevilor nervurate.

Caracteristicile constructive ale suprafeţei de schimb de căldură sînt următoarele: dimensiunile ţevii $d_e/d_i = 6/4$ mm, diametrul firului de sîrmă $d_s = 1$ mm, pasul nervurării $x_n = 4$ mm, pasul transversal al serpentinelor $x_1 = 6{,}5$ mm, pasul longitudinal $x_2 = 7{,}35$ mm, raportul dintre lungimea sîrmei şi a ţevii $L_s/L_t = 5{,}57$, raportul dintre suprafaţa exterioară (pe partea curentului secundar) şi cea interioară (pe partea curentului primar) $\varphi = A_s/A_p = 2{,}31$, diametrul echivalent al secţiunii de trecere pe partea curentului secundar $d_{ec} = 1{,}92$ mm.

Pentru acest tip de schimbător de căldură, pe partea curentului secundar, coeficientul de frecare şi factorul Colburn sînt de forma $f_s = 2{,}69\ Re_s^{-0,32}$ (10) şi $j_s = 0{,}256\ Re_s^{-0,378}$ (11), obţinîndu-se în final, pentru pierderea de presiune şi coeficientul de convecţie, expresiile:

$$\Delta p_s = 1{,}4795\ \frac{Re_s^{-0,32}\ w_s^3\,(h_{2T} - h_3')}{\rho_s \cdot k_{ts} \cdot \Delta T_m} \qquad (12)$$

şi:

$$\alpha_s = 0{,}256\ \frac{c_{p_s} \cdot w_s \cdot Re_s^{-0,378}}{Pr_s^{2/3}} \qquad (13)$$

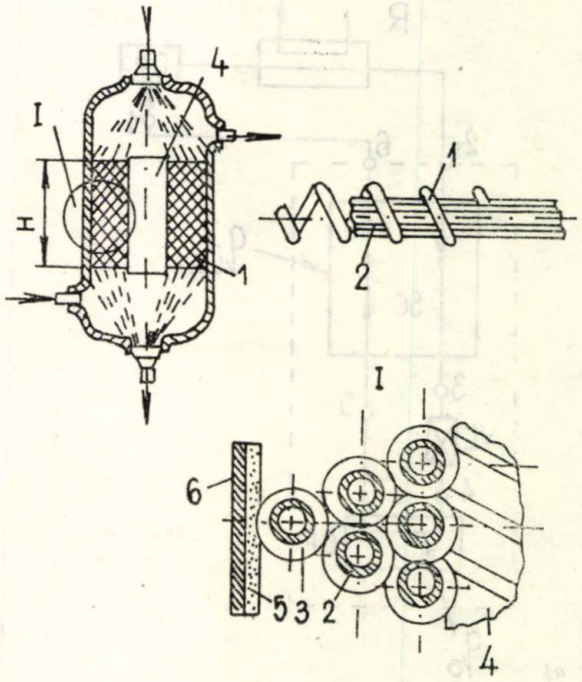


Fig.2

Pe partea curentului primar pierderea de presiune se calculează cu relaţia:

$$\Delta p_p = 0{,}0297\ \frac{w_p^3\,(h_{2T} - h_3')}{\rho_p \cdot Re_p^{0,25}\ k_{ts} \cdot \Delta T_m} \qquad (14)$$

iar coeficienţii de convecţie caracteristici diferitelor regimuri de curgere sînt:

$$\alpha_p = 6\lambda_p \cdot Re_p^{0,8} \cdot Pr_p^{0,33} \cdot \varepsilon_c, \text{ pentru } Re_p > Re_{cr} \qquad (15)$$

şi respectiv,

$$\alpha_p = 0{,}8333\ \lambda_p \cdot Re_p \cdot Pr_p^{0,37} \cdot \varepsilon_c, \text{ pentru } Re_p < Re_{cr} \qquad (16)$$

Din analiza relaţiilor de calcul (12) şi (14) se observă că, pentru determinarea valorilor pierderilor de presiune din circuitul primar şi secundar, trebuie cunoscute mărimile medii ale parametrilor termofizici, valoarea diferenţei medii de temperatură şi mărimile de stare ale gazului la intrarea şi ieşirea din schimbătorul de căldură recuperator; pentru stabilirea acestor mărimi trebuie cunoscute, însă, pierderile de presiune din curentul primar şi secundar. Calculul pierderilor de presiune se va face iterativ cu ajutorul unui program complex bazat pe ecuaţiile mărimilor de stare şi ale parametrilor termofizici ai agentului de lucru.

Determinarea raportului optim al vitezelor din curentul primar şi secundar, $\Omega = w_p/w_s$, se realizează pe baza minimizării pierderilor datorate ireversibilităţii interne a proceselor de lucru din schimbătorul recuperator [2].

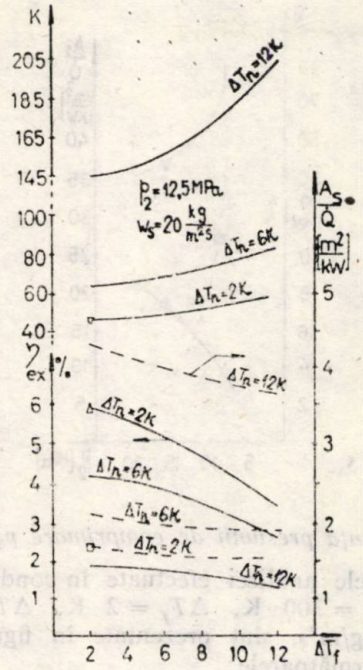


Fig. 3

Raportul optim, Ω, se stabileşte din condiţia:

$$P_1\left(2{,}75\,\Omega^{1,75}\cdot k_{ts}-k'_{ts}\cdot\Omega^{2,75}\right)-P_2\cdot k'_{ts}=0 \quad (17)$$

în care:

$$P_1=0{,}1183\,\frac{\nu_p\cdot w_s^{2,75}\cdot\mu_p^{0,25}\,(h_{2T}-h_{3'})}{\rho_p\cdot T_p\cdot\Delta T_m};$$

$$P_2=1{,}4795\,\frac{\nu_s\cdot w_s^3\,(h_{6'}-h_5)\,Re_s^{-0,32}}{\rho_s\cdot T_s\cdot\Delta T_m}$$

$$k'_{ts}=2{,}31\,\frac{P_3}{(P_4\Omega+2{,}31)^2},\quad Re_p<Re_{cr}$$

$$k'_{ts}=1{,}848\,\frac{P_5\,\Omega^{-0,2}}{\left(P_6\,\Omega^{0,8}+2{,}31\right)^2},\quad Re_p>Re_{cr}$$

$$P_3=\frac{\lambda_p\cdot Pr_p^{0,37}\cdot\varepsilon_c\cdot W_s}{300\,\mu_p},$$

$$P_4=0{,}013\,\frac{\varepsilon_c\cdot\lambda_p\cdot Pr_p^{0,37}\cdot Pr_s^{0,66}}{\mu_p\cdot c_{p_s}\cdot Re_s^{-0,378}}$$

$$P_5=0{,}0724\,\frac{\lambda_p\cdot Pr_p^{0,33}\cdot w_s^{0,8}\cdot\varepsilon_c}{\mu_p^{0,8}},$$

$$P_6=0{,}2828\,\frac{\lambda_p\cdot Pr_p^{0,33}\cdot Pr_s^{0,66}\cdot\varepsilon_c}{c_{p_s}\cdot\mu_p^{0,8}\cdot w_s^{0,2}\,Re_s^{-0,378}}$$

5. Analiza comportării la variaţia parametrilor funcţionali a instalaţiei de refrigerare de tip Linde cu o laminare

Studiul instalaţiei de refrigerare într-o treaptă funcţionînd după ciclul Linde, cu azot, echipată cu un compresor cu randamentul izotermic η_{iT} = 0,6

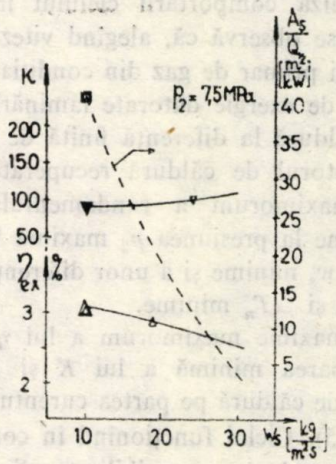


Fig. 4

şi cu un schimbător de căldură de tip serpentină (fig. 2), urmăreşte optimizarea parametrilor funcţionali şi constructivi ai instalaţiei luînd în considerare interacţiunea sa cu mediul ambiant.

A. *Optimizarea parametrilor funcţionali ai ciclului instalaţiei de refrigerare*

Analiza are ca scop găsirea valorilor parametrilor funcţionali p_2, w_s, ΔT_n, ΔT_f pentru care randamentul exergetic η_{ex} al ciclului instalaţiei este maxim, în condiţiile T_f = 82 K, T_a = 300 K, q_{iz} = 6 kJ/kg. Studiul s-a realizat prin modificarea parametrilor funcţionali în limitele: p_2 = 7,5-20 MPa, ΔT_n = 2-6 K, ΔT_f = 2-12 K, w_s = 10-30 kg/m²s.

Pentru a crea o imagine mai completă asupra performanţelor ciclului de refrigerare la modificarea parametrilor funcţionali, s-au trasat şi curbele de variaţie a consumului specific de energie K şi suprafeţei de schimb de căldură pe partea curentului secundar $A_s/\dot{Q}$ corespunzătoare obţinerii unui kilowatt de sarcină de refrigerare.

Se observă că menţinînd presiunea p_2 şi viteza w_s constante, indiferent de valoarea lor, randamentul exergetic înregistrează în general o scădere, iar consumul specific de energie, o creştere la majorarea diferenţelor de temperatură ΔT_f şi ΔT_n. De exemplu, pentru p_2 = 12,5 MPa şi w_s = 20 kg/m²s, variaţia η_{ex}, K şi A_s este prezentată în figura 3.

La creşterea vitezei masice w_s a gazului din curentul secundar, se observă o reducere a maximului local al randamentului exergetic η_{ex} (stabilit la variaţia diferenţelor de temperatură ΔT_f şi ΔT_n), ritmul de scădere al acestuia fiind mai ridicat la presiuni de comprimare mai scăzute şi mai puţin semnificativ la presiuni înalte (de exemplu pentru p_2 = 7,5 MPa, fig. 4).

Mărirea presiunii de comprimare p_2 determină o creştere foarte rapidă a optimului total, determinat la variaţia parametrilor ΔT_f, ΔT_n şi w_s, al randamentului exergetic η_{ex}. Saltul randamentului exergetic optim total este de şase procente la o creştere a presiunii de refulare de 12,5 MPA (fig. 5). În acelaşi ritm cu randamentul exergetic, odată cu creşterea presiunii p_2, scade şi valoarea consumului specific de energie K, corespunzătoare acestuia.

Din analiza comportării ciclului instalației de refrigerare se observă că, alegînd viteza masică w_p a curentului primar de gaz din condiția minimizării pierderilor de exergie datorate laminării și transferului de căldură la diferență finită de temperatură în schimbătorul de căldură recuperator, valoarea maximă maximorum a randamentului exergetic η_{ex} se obține la presiunea p_2 maximă în condițiile unei viteze w_s minime și a unor diferențe de temperatură ΔT_f și ΔT_n minime.

Valorii maxime maximorum a lui η_{ex} îi corespunde valoarea minimă a lui K și a suprafeței de schimb de căldură pe partea curentului secundar $A_s/\dot{Q}$ (fig. 5). Ciclul funcționînd în condițiile celui mai înalt grad de reversibilitate, îi corespunde, în același timp, optimul energetic și economic.

Analizînd variația suprafeței de schimb de căldură pe partea curentului secundar $A_s/\dot{Q}$, se observă că, menținînd parametrii p_2 și w_s constanți, aceasta înregistrează o scădere la creșterea diferenței de temperatură ΔT_f, ritmul de scădere fiind cu atît mai ridicat, cu cît viteza w_s este mai mică; pentru valori constante ale parametrilor ΔT_f, ΔT_n și p_2 suprafața $A_s/\dot{Q}$ scade rapid cu creșterea lui w_s; ritmul de scădere al suprafeței de schimb de căldură $A_s/\dot{Q}$ crește rapid cu majorarea presiunii de comprimare p_2. Se obține deci o suprafață minimă pe partea curentului secundar al schimbătorului de căldură recuperator pentru presiuni de comprimare mari, viteze mari ale gazului și diferențe mari de temperatură în camera de refrigerare.

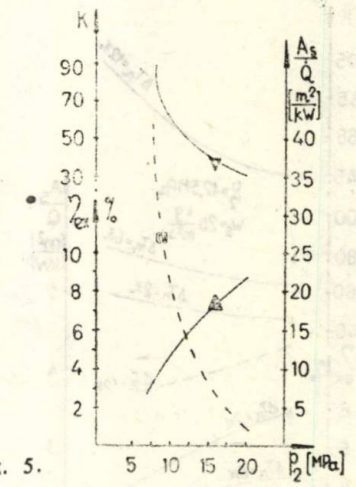


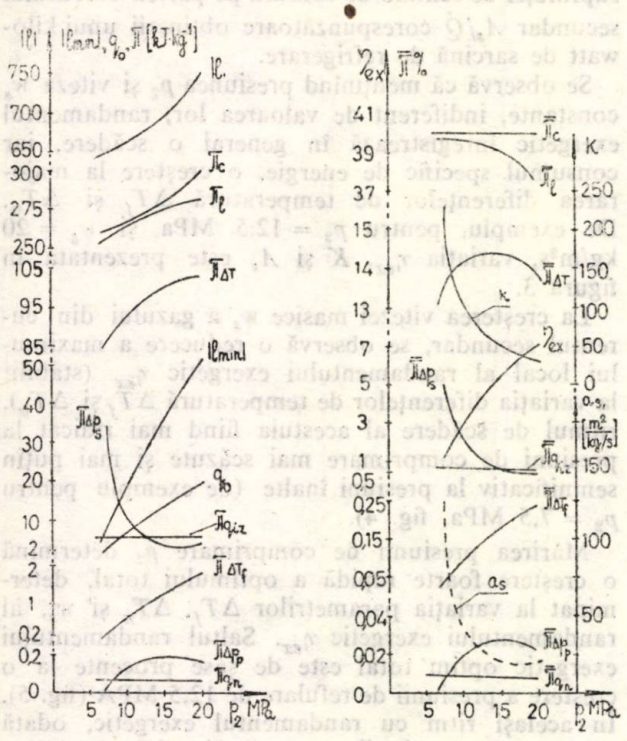
Fig. 5.

B. *Influența presiunii de comprimare* p_2

Rezultatele analizei efectuate în condițiile $T_f = 82$ K, $T_a = 300$ K, $\Delta T_f = 2$ K, $\Delta T_n = 6$ K, $w_s = 20$ kg/m²s, sînt prezentate în figura 6. Se desprind următoarele:

— creșterea presiunii p_2 și modificarea în consecință a stării gazului din curentul primar la intrarea în ventilul de laminare antrenează o majorare a pierderii π_l datorată procesului de laminare (fig. 6, *a*);

— observînd că dintre cele două pierderi datorate ireversibilității laminării, la trecerea gazului prin schimbătorul recuperator, $\pi_{\Delta p_s}$ are o valoare mult superioară, metoda minimizării pierderilor datorate ireversibilității interne din schimbător duce la o creștere a vitezei optime w_p (Ω), la mărirea



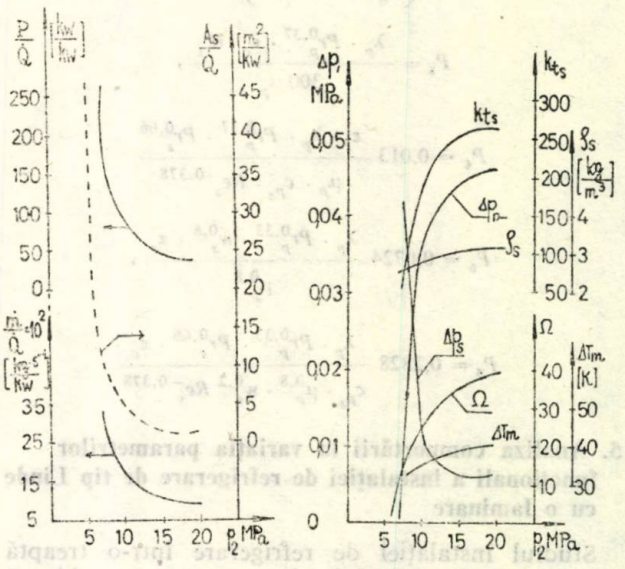


Fig. 6

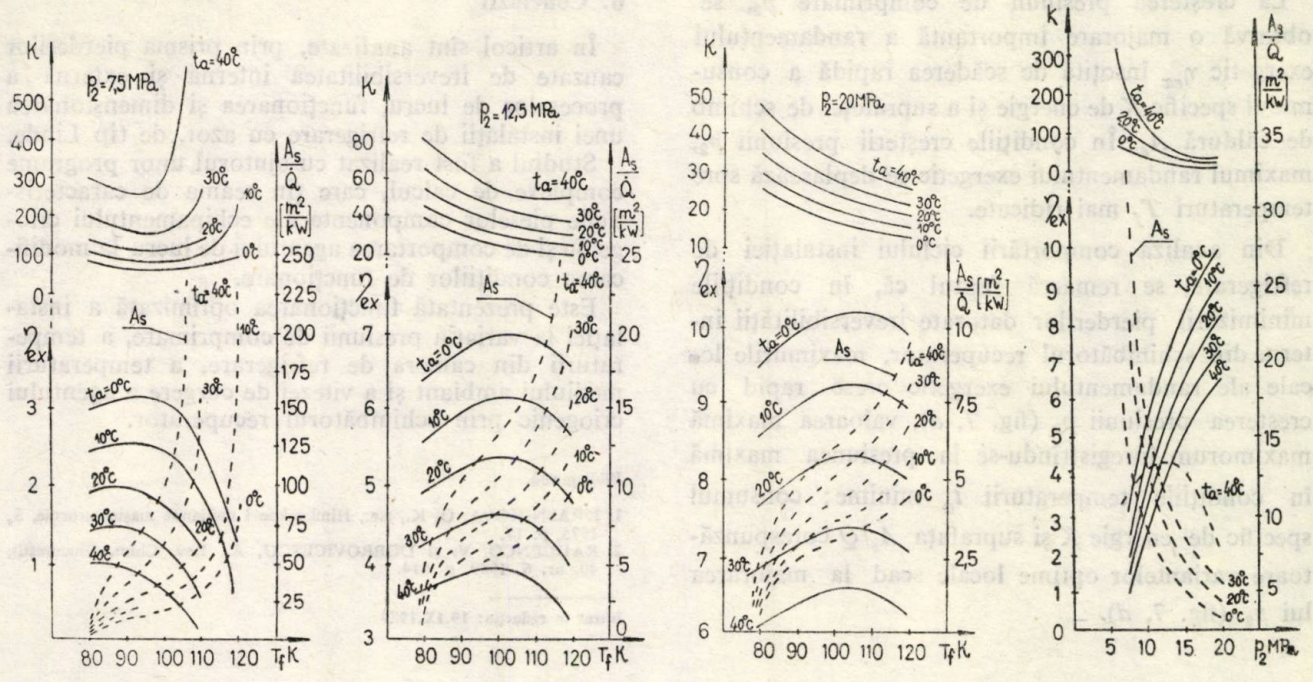


Fig. 7

ui p_2, în scopul creşterii coeficientului global de transfer de căldură k_{t_s}; creşterea lui k_{t_s} amplificată de majorarea diferenţei medii de temperatură ΔT_m şi a densităţii gazului conduce la o scădere rapidă a pierderii de presiune Δp_s (fig. 6, *d*) şi, respectiv, a pierderii $\pi_{\Delta p_s}$, în timp ce în cazul curentului primar ritmul de creştere mai rapid a raportului vitezelor Ω impune creşterea pierderii de presiune Δp_p şi a pierderii $\pi_{\Delta p_p}$ (fig. 6, *a*); la presiuni de comprimare mari influenţa lui p_2 asupra acestor pierderi scade (fig. 6, *a*);

— scăderea importantă, la creşterea presiunii p_2, a ponderilor pierderilor datorate ireversibilităţii laminării la trecerea curentului primar prin ventilul de laminare $\overline{\pi}_l$ şi a curentului secundar prin schimbătorul de căldură $\overline{\pi}_{\Delta p_s}$, duce la creşterea rapidă a randamentului exergetic η_{ex} al ciclului (fig. 6, *b*);

— creşterea presiunii p_2 antrenează majorarea coeficientului global de schimb de căldură k_{t_s} şi a diferenţei medii de temperatură ΔT_m din schimbător, ceea ce conduce la scăderea suprafeţei de schimb de căldură a_s corespunzătoare unui debit de 1 kg/s gaz refrigerant; pentru o sarcină de refrigerare constantă, creşterea rapidă, cu presiunea p_2, a puterii specifice de refrigerare q_0, antrenează o scădere în acelaşi ritm a debitului $\dot{m}$, ceea ce implică scăderea foarte rapidă a suprafeţei totale de schimb de căldură $A_s/\dot{Q}$ (fig. 6, *b*, *c*).

C. *Optimizarea parametrilor funcţionali ai ciclului instalaţiei, la variaţia temperaturii T_f din camera de refrigerare, a temperaturii t_a a mediului ambiant şi a presiunii de comprimare p_2*

Programul de calcul îşi propune găsirea valorilor parametrilor funcţionali T_f, t_a şi p_2 pentru care randamentul exergetic η_{ex} al ciclului instalaţiei de refrigerare este maxim în condiţiile: $\Delta T_f = 3$ K, $\Delta T_n = 5$ K, $w_s = 25$ kg/m²s.

Pe lîngă analiza comportării randamentului exergetic la modificarea unor parametri funcţionali, s-a urmărit şi variaţia consumului specific de energie K şi a suprafeţei de transfer de căldură A_s.

Variaţia randamentului exergetic a fost studiată în condiţiile modificării parametrilor funcţionali: $p_2 = 7{,}5$-20 MPa, $T_f = 80$-120 K, $t_a = 0$-40°C (fig. 7, *a*, *b*, *c*).

Din analiza figurilor 7, *a*, *b*, *c* rezultă că, în condiţiile unei presiuni de comprimare p_2 constante, randamentul exergetic η_{ex} trece printr-o valoare maximă la creşterea temperaturii T_f, optimul randamentului exergetic deplasîndu-se spre valori mai scăzute ale lui T_f la creşterea temperaturii mediului ambiant t_a. Creşterea temperaturii t_a duce la scăderea rapidă a randamentului exergetic.

Consumul specific de energie K trece printr-un minim la creşterea temperaturii T_f din camera de refrigerare, înregistrînd valori din ce în ce mai mari cu creşterea temperaturii t_a a mediului ambiant.

Din punctul de vedere al suprafeţei de schimb de căldură, se remarcă, la creşterea T_f, o majorare a A_s, la început mai lentă şi apoi rapidă, creştere amplificată foarte mult de mărirea temperaturii t_a a mediului ambiant.

La creşterea presiunii de comprimare p_2, se observă o majorare importantă a randamentului exergetic η_{ex} însoţită de scăderea rapidă a consumului specific K de energie şi a suprafeţei de schimb de căldură A_s. În condiţiile creşterii presiunii p_2, maximul randamentului exergetic se deplasează spre temperaturi T_f mai ridicate.

Din analiza comportării ciclului instalaţiei de refrigerare, se remarcă faptul că, în condiţiile minimizării pierderilor datorate ireversibilităţii interne din schimbătorul recuperator, maximurile locale ale randamentului exergetic cresc rapid cu creşterea presiunii p_2 (fig. 7, *d*), valoarea maximă maximorum înregistrîndu-se la presiunea maximă în condiţiile temperaturii t_a minime; consumul specific de energie K şi suprafaţa $A_s/\dot{Q}$ corespunzătoare variantelor optime locale scad la majorarea lui p_2 (fig. 7, *d*).

6. Concluzii

În articol sînt analizate, prin prisma pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă şi externă a proceselor de lucru, funcţionarea şi dimensionarea unei instalaţii de refrigerare cu azot, de tip Linde.

Studiul a fost realizat cu ajutorul unor programe complexe de calcul, care ţin seama de caracteristicile pieselor componente ale echipamentului criogenic şi de comportarea agentului de lucru la modificarea condiţiilor de funcţionare.

Este prezentată funcţionarea optimizată a instalaţiei la variaţia presiunii de comprimare, a temperaturii din camera de refrigerare, a temperaturii mediului ambiant şi a vitezei de curgere a agentului criogenic prin schimbătorul recuperator.

Bibliografie

1. KRASNIKOVA, O. K., ş.a., Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, 5, 1975, p. 17.
2. RADCENCO, V. şi DOBROVICESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr. 6, 1989, p. 514.

Intrat în redacţie: 19.IX.1989

recenzii

M. N. KAZOV, R. A. KAZOVA şi T. M. ALJANOV: Termohimiceskaia podgotovka sîria dlia electrotermiceskogo proizvodstva fosfora. **Pregătirea termochimică a materiilor prime pentru fabricarea fosforului prin metoda electrotermică**, Ed. Nauka, R.S.S. Kazahă, Alma-Ata, 1989, 216 pag.

Fosforul elementar este o materie primă importantă în industria chimică, utilizată în mai multe tehnologii, de exemplu pentru fabricarea unor combinaţii anorganice ale fosforului care reprezintă produse de plecare pentru obţinerea compuşilor organo-fosforici, printre care o serie de insecticide de importanţă deosebită în agricultură.

Monografia conţine o sinteză a rezultatelor cercetării cu privire la tehnologia de pregătire termochimică a diferitelor materii prime folosite pentru fabricarea fosforului şi se descrie stadiul actual al acestei tehnologii. Se acordă o atenţie deosebită rezultatelor cercetărilor fundamentale proprii şi încercărilor de introducere a acestora în practică.

Cartea este împărţită în 6 capitole. În capitolul 1 „Materii prime pentru obţinerea fosforului şi metodele actuale de pregătire a acestora pentru electrotermie" se dau caracteristicile minereurilor cu conţinut de fosfor utilizate în scopul menţionat şi a materialelor auxiliare folosite la tratarea termochimică; se descriu tehnologiile actuale pentru obţinerea amestecurilor de materii prime de calitate corespunzătoare — omogene granulometric, anhidre, lipsite de carbonaţi şi impurităţi organice sau volatile nocive. Este menţionat şi echipamentul utilizat. În capitolul 2 se discută metodele de uscare a materiilor prime şi rezultatele cercetării în această direcţie cu folosirea planificării şi modelării matematice a experimentului. Capitolul 3 este consacrat problemelor realizării granulometriei corespunzătoare a materiei prime. Se arată necesitatea deosebită a granulării pentru evitarea pierderilor de materiale şi asigurarea comportării optime a acestora în cadrul operaţiilor electrochimice. Şi în acest caz se descriu rezultatele cercetărilor obţinute cu ajutorul planificării experimentului. Se arată dependenţa metodei alese de calitatea minereului prelucrat; drept criterii principale ale calităţii materialului granulat obţinut se consideră rezistenţa statică, rezistenţa dinamică şi porozitatea granulelor. Capitolul 4 conţine rezultatele studiului pregătirii termochimice a fosforitelor fin divizate. Astfel, cu ajutorul unei experimentări planificate prin metode matematice s-au stabilit condiţiile optime de calcinare a materialului şi rezistenţa granulelor calcinate. S-a efectuat şi un studiu cinetic al procesului de calcinare a fosforitului granulat. Cercetările fizico-chimice ale procesului de calcinare a fosforitelor constituie tema capitolului 5. Aici se tratează procesele ce au loc în cursul calcinării fosforitelor şi se analizează succesiunea transformării de faze cu ajutorul metodelor fizico-chimice moderne.

În ultimul capitol se expun aspectele tehnologice referitoare la pregătirea termochimică a minereurilor cu fosfor; se pune un accent deosebit asupra utilajului propus de autori — un cuptor cu cuvă şi cu grătare înclinate, distribuitoare ale fluxului de gaze. Se discută şi aspectele ecologice ale tehnologiei tratate.

Materialul expus în monografie este sistematizat şi ilustrat cu grijă: în text sînt incluse 74 tabele şi 61 scheme şi grafice. Cartea se adresează cercetătorilor ştiinţifici şi tehnologilor din producţie care lucrează în domeniul chimiei anorganice şi în special a compuşilor fosforului şi poate interesa un număr mare de specialişti din ţara noastră.

T. AMBRUŞ

ŞERBAN AGACHI
IOSIF DICZIG

Modelarea matematică a procesului de obţinere a carburii de calciu

II. Modelarea reactorului

C.Z.:519.8:66.023

Lucrarea prezintă ecuaţiile modelului matematic, împreună cu unele considerente referitoare la alcătuirea programului de calcul. Se prezintă date experimentale, care se compară cu rezultate calculate în programul de modelare matematică. În concluzie, se cercetează posibilităţile de reducere a consumului energetic, folosind modelul matematic construit şi utilizat în cadrul unui program de simulare.

The equation of the mathematical model describing the working of a calcium carbide oven are presented, together with some aspects concerning the computing program. The experimental data are compared with the theoretical model results. The opportunities of diminishing the energy consumption are studied, by means of the mathemtical model used in a simulation program.

В работе приводятся уравнения математической модели вместе с некоторыми соображениями относительно составления программы расчета. Представлены экспериментальные данные, которые сравниваются с результатами, рассчитанными по программе математического моделирования. Следовательно, исследуются возможности снижения потребления энергии путем применения построенной математической модели в рамках программы симулирования.

În partea I a articolului s-a demonstrat că, dintre etapele care contribuie la producerea CaC_2, şi anume difuziunea CaO topit pe suprafaţa granulei de cărbune şi reacţia chimică de suprafaţă, etapa determinantă de viteză este difuziunea. Modelul difuziv însă, ţinînd seama de condiţiile în care funcţionează cuptorul (alimentare continuă, evacuare continuă sau discontinuă, solidificarea temporară a masei de reacţie, modificarea compoziţiei alimentării etc.) nu poate să descrie în totalitate fenomenele ce au loc în cuptor, şi, cu atît mai puţin să ajute la fixarea unor modalităţi de operare optimă în ceea ce priveşte consumul energetic sau productivitatea instalaţiei.

Pentru a descrie o comportare globală a cuptorului de carbid, în scopul enunţat mai sus, s-a întocmit un model matematic, format din ecuaţii de bilanţ de masă global şi parţial (pe componente) şi o ecuaţie de bilanţ energetic.

Ipotezele în care s-a construit modelul matematic sînt următoarele:

1. Datorită degajării unei cantităţi importante de monoxid de carbon, ce străbate masa de reacţie, s-a considerat că există o amestecare perfectă a masei topite. Acest fapt presupune temperatură constantă în tot volumul de reacţie şi o compoziţie constantă în volum a topiturii.

2. Zona activă a cuptorului este doar volumul dintre partea inferioară a electrozilor şi fundul cuvei.

3. Masa de reacţie este constantă. Această presupunere s-a putut face ţinînd cont de faptul că modelul a fost conceput pentru simularea funcţionării cu o poziţie fixă a electrozilor, iar nivelul de materie primă din cuptor este practic constant, existînd un sistem de nivelare a materiilor prime alimentate la partea superioară a cuptorului.

4. Debitul masic de produs eliminat este constant.

5. Etapa determinantă de viteză este difuziunea varului topit spre granule de cărbune [1].

6. Efectul reacţiilor secundare este neglijabil, se ţine seama doar de ecuaţia reacţiei principale:

$$CaO + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO$$

7. Granulele de cărbune nu se elimină. Ele au tendinţa să se deplaseze spre partea superioară a zonei de reacţie deoarece au densitate mult mai mică decît topitura; în plus, se adaugă şi efectul forţei portante a bulelor de gaz, ce se formează pe suprafaţa granulei de cărbune, şi au tendinţa să antreneze particula de cărbune în partea superioară a zonei de reacţie.

8. Varul se topeşte practic instantaneu la intrarea în topitură.

Nota I a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 4, 1990, p. 333.

Dr. ing. ŞERBAN AGACHI, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea. de Tehnologie Chimică.
Ing. IOSIF DICZIG, Întreprinderea de Alumină — Oradea.

Ecuaţiile modelului

Schema de principiu a cuptorului este reprezentată în figura 1.

A. Bilanţul de masă global, ţinînd seama de ipotezele 3. şi 7, este:

$$F_{CaO,i} + F_{C,i} = F_{CaO,e} + F_{CaC_2,e} + F_{CO,e} \quad (1)$$

Debitul de carbid tehnic obţinut este:

$$EL = F_{CaO,e} + F_{CaC_2,e} \quad (2)$$

Compoziţia procentuală a produsului obţinut (în carbid) este:

$$x = \frac{F_{CaC_2,e}}{EL} \cdot 100\,(\%) \quad (3)$$

B. Bilanţul de masă pentru var este:

$$\frac{F_{CaO,i}}{M_{CaO}} - \frac{F_{CaO,e}}{M_{CaO}} - (-r_{CaO}) = V\frac{dC_{CaO}}{dt} \quad (4)$$

unde:

M_{CaO} este masa molară a oxidului de calciu;

r_{CaO} — viteza de consum a varului, exprimată prin ecuaţia:

$$r_{CaO} = \frac{D_{CaO}}{\delta} \cdot C_{CaO} \cdot S_T \cdot \alpha S_T, \text{ kmol/s} \quad (5)$$

D_{CaO} — coeficientul de difuziunea a varului, conform [1]:

$$D_{CaO} = 2{,}256 \cdot 10^{-7} \cdot e^{-\frac{1{\cdot}8899 \cdot 10^4}{T}}, \text{ m}^2/\text{s};$$

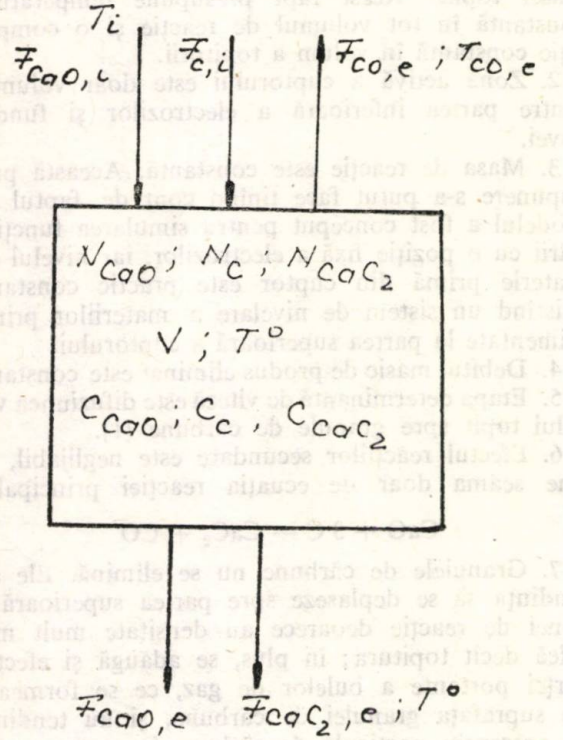


Fig. 1. Schema de funcţionare a cuptorului de carbid:
F — debit masic; N — număr de kmoli; V — volum de reacţie; T^0 — temperatura; C — concentraţia. Indici: i — pentru parametrii de intrare; e — pentru parametrii de ieşire.

C_{CaO} — concentraţia varului în topitură, kmol/m³;

S_T — suprafaţa de transfer (suprafaţa totală a granulelor de cărbune imersate în topitură), m²;

δ — grosimea stratului limită, m;

Conform lui Hellmold [2], $\delta \approx \frac{V}{S_T}$.

C. Bilanţul de masă pentru cărbune este dat de ecuaţia:

$$\frac{F_{C,i}}{M_C} - 3 \cdot (-r_{CaO}) = V \cdot \frac{dC_C}{dt} \quad (6)$$

unde:

M_C este masa molară a cărbunelui.

D. Bilanţul de masă pentru carbid:

$$-\frac{F_{CaC_2}}{M_{CaC_2}} + (-r_{CaO}) = V \cdot \frac{dC_{CaC_2}}{dt} \quad (7)$$

Ecuaţiile (1)—(7) sînt strict necesare pentru a descrie variaţia compoziţiei în timp, în cuptorul de carbid.

E. Pentru a fi posibilă descrierea variaţiei temperaturii în timp, este necesară alcătuirea unei ecuaţii de bilanţ termic:

$$\left(\frac{F_{CaO,i}}{M_{CaO}} \cdot C_{p\,CaO}(T_c^0) \cdot T_i^0\right) + \left(\frac{F_{C,i}}{M_C} \cdot C_{pC}(T_i^0) \cdot T_i^0\right) + PW + (-r_{CaO})(-\Delta H_r) - \left(\frac{F_{CaO,i}}{M_{CaO}} \cdot q_{top \cdot CaO}\right) - \left(\frac{F_{CaO,e}}{M_{CaO}} + \frac{F_{CaC_2,e}}{M_{CaC_2}}\right) \cdot C_{p\,top} \cdot T^0 - K_T A_T (T^0 - T_{ag}^0) - \frac{F_{CO,e}}{M_{CO}} \cdot C_{pCO} \cdot T_{CO,e}^0 - PQ = [(N_{CaO} + N_{CaC_2}) \cdot C_{p_{top}} + N_C \cdot C_{pC}] \cdot \frac{dT^0}{dt} \quad (8)$$

unde:

C_p este căldura molară, J/kmol·K;

PW — puterea generată, W;

ΔH_r — căldura de reacţie, J/kmol;

$q_{top\,CaO}$ — căldura latentă de topire a varului, J/kmol;

K_T — coeficient de transfer termic, J/m²·K;

A_T — aria de transfer termic prin manta, m²;

T_{ag}^0 — temperatura apei din manta, K;

C_{ptop} — căldura molară a topiturii de carbid şi var, J/kmol·K;

PQ — pierderi suplimentare de căldură prin pereţi netermostataţi şi capac, W.

Căldura schimbată prin mantaua de răcire a cuptorului a fost exprimată prin ecuaţia:

$$Q_{sch} = K_T A_T (T^0 - T_{ag}^0) \quad (9)$$

Deoarece se lucrează cu un debit mare de agent termic (apă), iar temperatura de ieşire este practic constantă, se poate aproxima căldura schimbată prin manta, cu ecuaţia:

$$Q_{sch} = F_{ag} \cdot C_{p_{ag}} \cdot (T_{ag,e}^0 - T_{ag,i}^0) \quad (10)$$

unde:

F_{ag} este debitul de apă, kg/s;
$C_{p_{ag}}$ — căldura specifică a apei, J/kgK;
$T_{ag,i,e}$ — temperatura apei la intrare, respectiv la ieşire, K.

Cercetările publicate în [3] indică expresia puterii furnizate de un electrod ca fiind dată de ecuaţia:

$$PW_e = PW_{e,1} + \frac{i^2 \cdot \rho \cdot 10^{-4}}{BL \cdot BZ} \{1 - \exp[-\beta (z - z_1)]\} \quad (11)$$

unde:

z_1 este cota de referinţă de sub electrod, cm;
z — cota curentă la care se află electrodul, cm;
$PW_{e,1}$ — puterea furnizată de electrod pentru z_1, MW;
i — intensitatea, A;
ρ — rezistivitatea şarjei, Ω cm;
BL şi BZ — dimensiunile electrozilor în secţiune orizontală, mm;
β — factor experimental, cm^{-1}.

Calculul conductivităţii electrice a topiturii se face determinînd în primul rînd dependenţa de compoziţie. Pornind de la graficul de dependenţă a conductivităţii de compoziţia topiturii (fig. 2) [3], s-a stabilit un set de funcţii liniare a conductivităţii pe intervale înguste de compoziţie; de exemplu, pe intervalul 24—100% carbid (procente masice) este valabilă relaţia:

$$q = 0{,}6x - 4{,}8 \quad (12)$$

unde x reprezintă procentele de masă de carbid.

Întrucît diagrama din figura 2 este valabilă pentru 20°C, cu ajutorul acestor funcţii se stabileşte conductivitatea la 20°C, apoi se introduce corecţia de temperatură, folosind relaţia:

$$K_T = K_0 (1 + \alpha t)$$

unde:

K_T este conductivitatea la temperatura T°C, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$;
K_0 — conductivitatea la temperatura de referinţă, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$;
α — constantă, grd^{-1}.

Rezistivitatea este inversul conductivităţii.

Pentru calculul căldurilor molare s-au folosit următoarele ecuaţii [4]:

$$C_{pCaO} = (49{,}63 + 0{,}00462 \cdot T - 695\,000/T^2) \cdot 1\,000, \quad (14)$$

J/kmol·K pînă la 2 500 K

$$C_{p_C} = (17{,}15 + 0{,}00427 \cdot T - 879\,000/T^2) \cdot 1\,000, \quad (15)$$

J/kmol·K

$$C_{p_{CO}} = (28{,}41 + 0{,}0041 \cdot T - 46\,000/T^2) \cdot 1\,000, \text{ J/kmol·K}$$

pînă la 2500 K (16)

Pentru calculul căldurii molare a topiturii de CaC_2/CaO, Hellmold şi colaboratorii sau următoarea relaţie [1]:

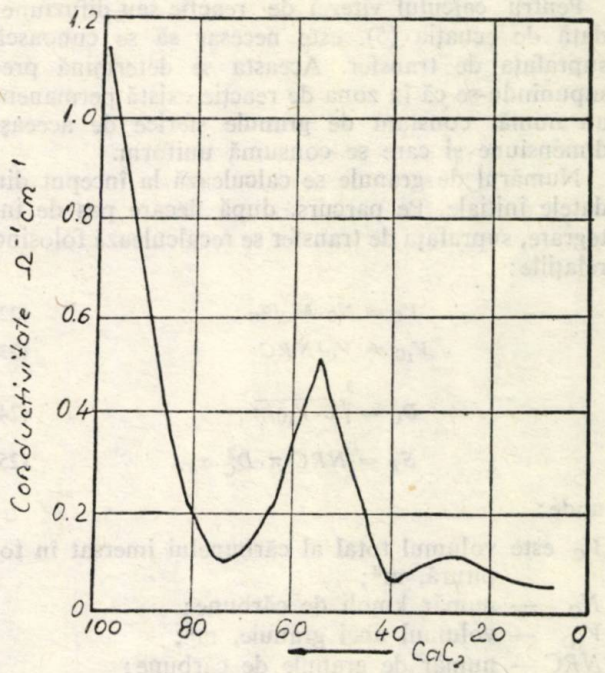


Fig. 2. Dependenţa conductivităţii de compoziţia topiturii [3].

$$C_{P_{CaC_2/CaO}} = (17{,}78 + 17{,}45 \cdot x - 6{,}13 \cdot x^2) \frac{3\,600 \cdot 10^3}{860{,}42} \quad (17)$$

J/kmol·K

unde x este fracţia molară a carbidului în topitură, considerîndu-se un amestec binar carbid-var.

Pentru calculul debitelor masice de produse şi reactanţi, pe lîngă bilanţul global de masă, se iau în considerare următoarele ipoteze:

— debitul de produs eliminat este constant:

$$EL = F_{CaO,e} + F_{CaC_2,e} = \text{constant} \quad (18)$$

— timpul de staţionare a monoxidului de carbon în topitură este neglijabil; astfel se poate considera că fluxul de monoxid eliminat este practic egal cu cantitatea formată, prin urmare:

$$F_{CO,e} = (-r_{CaO}) \cdot M_{CO}, \text{ kg/s} \quad (19)$$

— ţinînd seama de ipoteza conform căreia topitura este amestecată perfect, rezultă o compoziţie a produsului eliminat identică cu cea din masa de reacţie topită. Astfel, se poate scrie:

$$\frac{C_{CaO}}{C_{CaC_2}} = \frac{\frac{F_{CaO,e}}{M_{CaO}}}{\frac{F_{CaC_2,e}}{M_{CaC_2}}} = \frac{F_{CaO,e} \cdot M_{CaC_2}}{F_{CaC_2,e} \cdot M_{CaO}} \quad (20)$$

— raportul masic de alimentare a reactanţilor este constant şi impus, deci:

$$\frac{F_{CaO,i}}{F_{C,i}} = R = \text{constant} \quad (21)$$

Se menţionează că, în condiţiile operării tehnologice, acest raport poate fi perturbat de conţinutul variabil de steril al materiei prime sau de umiditate.

Pentru calculul vitezei de reacţie sau difuziune, dată de ecuaţia (5), este necesar să se cunoască suprafaţa de transfer. Aceasta se determină presupunîndu-se că în zona de reacţie există permanent un număr constant de granule sferice de aceeaşi dimensiune şi care se consumă uniform.

Numărul de granule se calculează la început din datele iniţiale. Pe parcurs, după fiecare pas de integrare, suprafaţa de transfer se recalculează folosind relaţiile:

$$V_C = N_C \cdot M_C / \rho_C \quad (22)$$

$$V_{1C} = V_C / NRC \quad (23)$$

$$D_C = \sqrt[3]{6 \cdot V_{1C}/\pi} \quad (24)$$

$$S_T = NRC \cdot \pi \cdot D_C^2 \cdot \alpha_{ST} \quad (25)$$

unde:

V_C este volumul total al cărbunelui imersat în topitură, m³;
N_C — număr kmoli de cărbune;
V_{1C} — volumul unei granule, m³;
NRC — număr de granule de cărbune;
D_C — diametrul mediu al granulelor, m;
S_T — suprafaţa de transfer, m²;
α_{ST} — coeficient de corecţie a suprafeţei de transfer ce ţine seama de porozitatea, forma granulelor de cărbune şi de distribuţia lor granulometrică în cuptor.

Sistemul de ecuaţii diferenţiale (4), (6), (7) şi (8) s-a rezolvat folosind metoda de integrare Euler.

La fiecare pas de integrare se recalculează următoarele mărimi fizice: căldurile specifice; rezistivitatea şarjei; puterea furnizată; suprafaţa de transfer; coeficientul de difuziune; viteza de reacţie sau difuziune, care este o funcţie de suprafaţa de transfer, temperatură şi compoziţie; fluxurile masice de reactanţi şi produse conform ecuaţiilor (1), (2), (18), (19), (20) şi (21); temperatura de topire a masei de topitură care este o funcţie de compoziţie.

De asemenea, este necesară o permanentă verificare a temperaturii din cuptor, deoarece, dacă aceasta scade sub temperatura de topire, masa de reacţie se solidifică, reacţia nu mai are loc, iar eliminarea evident se opreşte.

Calculul temperaturii de topire s-a făcut cu ajutorul diagramei din figura 3. Punctele de pe diagramă au fost utilizate la construirea unor ecuaţii $T_t^0 = f(x)$ valabilă pe domenii diferite de concentraţie.

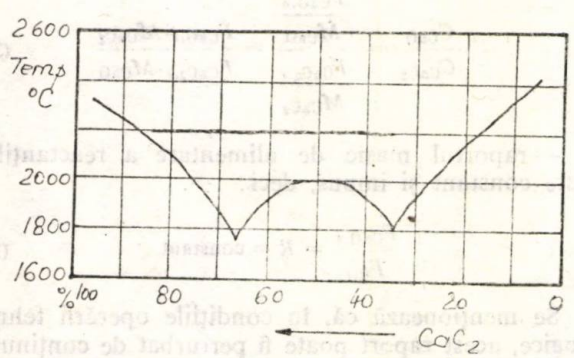


Fig. 3. Diagrama de topire a amestecului CaC_3/CaO [3].

Calculele s-au efectuat pornind de la concentraţia de 80% carbid în topitură şi pe o perioadă de o oră cu pasul de integrare de 5 s. De asemenea, în programul de calcul, debitul de eliminare a produsului se anulează automat la atingerea temperaturii de topire în sens descrescător sau la scăderea compoziţiei carbidului sub 70% şi se restabileşte la atingerea din nou a compoziţiei de 80% carbid în topitură.

După fiecare oră se calculează consumul specific mediu de energie (în kWh/t), respectiv, cantitatea de carbid tehnic produs.

Întrucît rezultatele calculate nu sînt în concordanţă cu măsurătorile experimentale, modelul matematic cuprinde o serie de coeficienţi ajustabili, care să ducă prin estimare la o apropiere a teoriei de practică.

Ajustarea coeficienţilor modelului

Coeficienţii ajustaţi sînt:

— α_{ST} — coeficientul de corecţie al suprafeţei de transfer ce ţine seama de forma granulelor, de porozitatea şi distribuţia granulometrică a granulelor din cuptor;

— α — coeficient ce intră în relaţia (12) dintre conductivitate şi temperatură;

— β — coeficientul de corecţie a pierderilor de căldură prin pereţii netermostataţi ai cuptorului şi prin capac; aceste pierderi au fost exprimate ca: $PQ = \beta \cdot PW$; PW reprezintă puterea totală primită de cuptor.

Datorită faptului că au existat greutăţi deosebite în măsurarea parametrilor pe instalaţie, iar parametri; ca, temperatura din cuptor, înălţimea de poziţionare a electrodului şi compoziţia din cuptor nu se pot determina, s-a efectuat doar o ajustare empirică, ce a constat în rulări repetate cu diferiţi coeficienţi pînă la atingerea unei concordanţe între rezultatele rulării şi datele cunoscute (debit de evacuare, compoziţie, consum energetic etc.).

Datele constructive şi de exploatare cu care s-a rezolvat modelul matematic sînt următoarele:

— industrial, raportul molar de amestecare este de aproximativ 1:3;

— produsul obţinut conţine 70—80% CaC_2;

— consumul specific proiectat pentru carbid pur este de 3 920 kWh/t;

— productivitatea proiectată este de 10 t CaC_2 tehnic/h;

— distanţa electrod-fundul cuvei poate varia între 110 şi 170 cm;

— puterea maximă furnizată de arcurile electrice este de 40 MW;

— practic se lucrează 40 min cu eliminarea şi 20 min fără eliminarea produsului;

— temperatura din cuptor poate varia între 2 000 şi 2 500°C [1,5];

În plus, s-a ţinut seama de datele concrete de funcţionare a unui cuptor, prezentate în tabelul 1.

În urma ajustării coeficienţilor modelului, cea mai bună concordanţă dintre datele măsurate şi cele calculate a fost obţinută pentru:

$\alpha_{ST} = 17$. Ţinînd seama de elementele corespunzătoare ale acestui coeficient, se consideră că are o

Tabelul 1

PARAMETRII DE FUNCȚIONARE AI UNUI CUPTOR INDUSTRIAL DE CARBID

Ora	Număr blocuri carbid	Cant. de carbid tehnic, t	Calit. carbid, lC_2H_2/kg	Compoziție, % CaC_2	Putere medie, MW	Consum specific, kWh $tCaC_2$ tehn.
23	12	13,2	276	73,47	30	2 272,72
0	9	9,9	273	72,67	30	3 030,30
1	10	11,0	281	74,8	30	2 727,20
2	9	9,9	280	74,54	30	3 030,30
3	7	7,7	279	74,27	28	3 636,36
4	8	8,8	276	73,47	28	3 181,88

Consum specific mediu pe schimb 2979 kwh/t

valoare acceptabilă. Se menționează că, introducînd acest coeficient de corecție în modelul difuziv prezentat, s-au obținut cu acest model rezultate ce concordă cu datele experimentale publicate de Hellmold [6—8];

$\alpha = 0{,}025$ — este de același ordin de mărime ca pentru alte sisteme;

$\beta = 0{,}04$. Pierderile de căldură prin pereții netermostatați ai cuptorului și prin capac sînt de 4% din energia furnizată de arcul electric; se consideră că este o valoare acceptabilă.

Date experimentale

Parametrii de funcționare ai unui cuptor industrial de carbid sînt prezentați în tabelul 1.

Comentarii privind exactitatea măsurătorilor

Cantitatea de carbid tehnic obținut a fost estimată presupunînd că un bloc de carbid tehnic cîntărește 1 100 kg. Un bloc de carbid este de fapt cantitatea ce intră într-un vagonet. Evident, este imposibil să se umple acești vagoneți la același nivel cu un produs de reacție incandescent aflat la o temperatură de peste 2 000°C.

De asemenea, nici valoarea dată de puterea medie nu poate fi considerată foarte exactă, deoarece, pentru determinarea ei se planimetrează diagramele trasate de aparatele de măsură.

În concluzie, consumurile specifice date, obținute prin calcul, în funcție de puterea medie și masa de produs obținut, pot fi considerate orientative. Totuși, oscilațiile mari de consum specific nu pot fi explicate prin erorile de măsurare.

Conform teoriei statisticii matematice, consumurile specifice anuale, prezentate în tabelul 2, se consideră că oglindesc mai fidel consumul energetic real al cuptorului de carbid.

Rezultatele rulării modelului

În tabelul 3 este prezentată influența poziționării electrodului față de fund, asupra consumului în condițiile în care diametrul inițial al granulelor de cocs este $d_c^0 = 0{,}015$ m, raportul molar $n_{CaO} : n_C = 1:3$, iar debitul de eliminare este $EL = 10$ t/h.

În tabelul 4 este prezentată influența debitului de eliminare a carbidului asupra consumului energetic, în condițiile în care $d_c^0 = 0{,}015$ m, $n_{CaO} : n_C = 1:3$, iar $h_{electrod} = 140$ cm.

Tabelul 3

INFLUENȚA POZIȚIONĂRII ELECTRODULUI FAȚĂ DE FUNDUL CUVEI, ASUPRA CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE

z, cm	Consum specific 100%, kWh/t	Consum specific tehnic, kWh/t	Putere medie, MW	Compoziție, % CaC_2	Producția realizată, t
110	4 095,0	3 028,0	23,210	73,90	7,660
125	3 958,0	2 916,0	29,160	73,66	9,999
140	3 930,3	2914,8	29,140	74,16	9,999
155	3 904,0	2913,0	29,137	74,62	9,999
170	3 882,0	2 913,0	29,135	75,04	9,999

Tabelul 4

INFLUENȚA DEBITULUI DE ELIMINARE A PRODUSULUI CUPTORULUI ASUPRA CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE

EL, (t/h)	Consum specific 100%, kWh/t	Consum specific tehnic, kWh/t	Putere medie, MW	Compoziție, % CaC_2	Producție realizată, t/h
10	3 930,3	2 914,8	29,14	74,16	9,999
11	3 869,1	2 851,0	31,36	73,70	10,999
12	3 933,4	2 913,0	27,04	74,18	9,266
13	4 005,5	2 963,8	26,54	73,99	8,955
14	4 479,5	3 330,5	25,00	74,35	7,560
15	4 123,5	3 094,2	24,43	75,03	7,890

Tabelul 2

CONSUMURI SPECIFICE ANUALE ALE UNUI CUPTOR INDUSTRIAL DE CARBID

Anul	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
$\frac{kWh}{tCaC_2\,75\%}$	3 023	3 013,1	2 965,3	3 086,7	3 030,3	2 990,1	2 979

Tabelul 5

INFLUENȚA RAPORTULUI MOLAR DE ALIMENTARE A CUPTORULUI ($n_{CaO} : n_C$) ASUPRA CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE

n_{CaO} / n_c	Consum specific 100%, kWh/t	Consum specific tehnic, kWh/t	Putere medie, MW	Compoziție, % CaC_2	Producție realizată, t/h
1:2,7	4 738,0	3 472,0	25,27	73,27	7,277
1:2,8	4 096,0	3 019,4	30,19	73,70	9,999
1:2,9	4 009,7	2 964,3	29,64	73,94	9,999
1:3	3 930,3	2 914,8	29,14	74,16	9,999
1:3,1	3 858,9	2 868,9	28,69	74,16	9,999
1:3,2	3 792,8	2 828,5	28,28	75,57	9,999

Tabelul 6

INFLUENȚA GRANULAȚIEI CĂRBUNELUI LA ALIMENTAREA CUPTORULUI INDUSTRIAL, ASUPRA CONSUMULUI SPECIFIC DE ENERGIE

d_c^0, (m)	Consum specific 100%, kWh/t	Consum specific tehnic, kWh/t	Putere medie, MW	Compoziție, % CaC_2	Producție realizată, t/h
0,005	12 937,6	10 725,8	10,72	82,90	1,000
0,01	4 541,7	3 436,9	23,58	75,67	6,861
0,015	3 930,3	2 914,0	29,14	74,16	9,999
0,02	4 286,1	3 183,0	23,78	74,26	7,472
0,025	4 544,2	3 398,7	23,17	74,69	6,819

În tabelul 5 este prezentată influența raportului molar $n_{CaO} : n_C$ asupra consumului energetic, cu $d_c^0 = 0{,}015$, $h_{electrod} = 140$ cm, $EL = 10$ t/h.

În tabelul 6 este prezentată influența granulației cărbunelui asupra consumului energetic, cunoscîndu-se $n_{CaO} : n_C = 1:3$, $h_{electrod} = 140$ cm, $EL = 10$ t/h.

Concluzii

Din rezolvarea ecuațiilor modelului matematic, rezultă următoarele:

a. Consumul specific de energie pe tona de carbid pur scade cu creșterea înălțimii de poziționare a electrodului. Dependența este destul de puternică, diferența fiind de aproximativ 300 kWh/t CaC_2 100% de la $Z = 110$ pînă la $Z = 170$ cm. Deci, pentru a obține consumuri specifice scăzute, este necesar să se lucreze la înălțimea maximă posibilă a electrodului pentru care stabilitatea arcului electric este bună. Această înălțime se poate determina pe cale experimentală.

b. Este posibilă exploatarea cuptorului în regim continuu. Practic se lucrează 40 min cu eliminarea deschisă și 20 min cu eliminarea închisă. Deci, debitul de eliminare propriu-zis trebuie să fie de 15 t/h. Rezultatele demonstrează că, pentru o astfel de exploatare, consumul specific pentru carbid pur este cu aproximativ 200 kWh/t mai mare față de cel de regim continuu. Printr-o ajustare corespunzătoare a gurii de evacuare a topiturii s-ar putea obține o funcționare continuă și, deci, o economie de energie importantă.

Deoarece producția este de 10 t/h, rezultă că într-o oră, la un cuptor de carbid s-ar putea economisi 2 MWh.

c. Creșterea raportului molar în favoarea cărbunelui determină o scădere a consumului specific de energie. Rămîne însă de determinat pe cale experimentală cît se poate mări acest raport în favoarea cărbunelui; probabil nu mult, deoarece componentul care asigură mediul de reacție este varul.

d. Consumul specific minim se realizează pentru un diametru mediu al granulelor la eliminare de 0,015 m. Practic, granulația cocsului alimentat este cuprinsă între 0,005 și 0,025 m și, presupunînd că există o distribuție granulometrică omogenă, diametrul mediu al granulelor la alimentare rezultă de 0,015 m, deci optim.

Pentru reducerea consumului energetic pe această cale, s-ar putea recurge la îngustarea distribuției acestui diametru; aceasta, însă, ar presupune o sortare mai riguroasă și apariția unor sortimente granulometrice de cocs a căror utilizare ar putea ridica probleme.

Bibliografie

1. BUDDE, K., PAULI, W. și SCHMIDT, B., Chem. Tech., **28**, 1976, p. 4; 585.
2. Ibid., **30**, 1978, p. 287; 617.
3. Ibid., **31**, 1979, p. 181; 510.
4. NIAC, G., VOICULESCU, V., BÂLDEA, I. și PREDA, M., „Formule, Tabele. Probleme de chimie fizică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1984, p. 135.
5. KUZNEȚOV, L. A., „Fabricarea carburii de calciu", Ed. Tehnică, București, 1950.
6. HELLMOLD, P., HENZ, E. H., GREILHUFE, C. și STEDTL, H., Chem. Techn., **28**, 1976, p. 19.
7. Ibid., **31**, 1979, p. 506.
8. Ibid., **32**, 1980, p. 193; 352.

Intrat în redacție: 25.IX.1989

VASILE SOMOGHI

Transferul de căldură la condensarea vaporilor din amestecuri bicomponente vapori—gaze necondensabile

C.Z.: 541.123.2:66.015.24

Se prezintă o metodă originală pentru calculul coeficientului de transfer de căldură la condensarea în prezență de gaze necondensabile, verificată la condensarea, pe peretele interior al țevilor orizontale, a șase sisteme bicomponente formate din vapori de apă, benzen și alcool i-*propilic și gaze necondensabile, dioxid de carbon și azot.*

An original calculation method of the heat transfer coefficient during the condensation in the presence of uncondensable gas is presented. The method was tested during the condensation of six di-component systems made of water vapours, benzene and i-propyl alcohol and uncondensable gas, carbon dioxide and nitrogen on the inner wall of the horizontal pipes.

Описан оригинальный метод расчета коэффициента теплопередачи при конденсации в присутствии неконденсируемых газов, проверенный для конденсации на внутренних стенках горизонтальных труб, шести бикомпонентных систем, образованных парами воды, бензола и изопропилового спирта с неконденсируемыми газами — углекислым газом и азотом.

Aspecte teoretice

Coeficienții de transfer de căldură la condensarea vaporilor (V) în prezență de gaze necondensabile (GN) au valori mult mai mici decît cei realizați la condensarea vaporilor puri [1—9].

Modelul teoretic al transferului simultan de căldură și de masă, acceptat în general în literatură, admite existența între masa de amestec V-GN și suprafața de condensare a două filme, unul de condens și unul de V-GN.

Filmul de condens provine din condensarea vaporilor și se caracterizează printr-o compoziție omogenă, cînd acesta este format din mai mulți componenți, și prin variația temperaturii între temperatura la interfața cu amestecul V-GN (t_i) și temperatura peretelui (t_p).

Filmul de V-GN ia naștere prin acumularea de GN la interfața cu filmul de condens, ca urmare a procesului de transfer de masă și a condensării vaporilor, și se caracterizează atît prin variația temperaturii între temperatura din masa de amestec (t_0) și temperatura la interfață (t_i) cît și prin variația compoziției. În acest film concentrația de GN este mai mare la interfață decît în masa de amestec și invers pentru vapori, diferența dintre concentrațiile acestora la limita filmului fiind forța motrice care determină transferul de masă.

Prezența acestui film de V-GN și faptul că acesta controlează debitul de vapori care condensează explică scăderea coeficientului de transfer de căldură în raport cu condensarea vaporilor pur i

În figura 1 sînt prezentate principalele elemente necesare abordării transferului simultan de căldură și de masă, cu includerea tuturor termenilor implicați în scrierea bilanțurilor de masă și căldură, respectiv a ecuațiilor specifice de transfer a acestor mărimi.

Conform acestei figuri, fluxul termic specific total (q_t) transferat de la amestecul V-GN la filmul de condens este dat de suma dintre fluxul termic cedat prin condensarea vaporilor (q_1) și căldura sensibilă cedată prin diferite mecanisme (q_s):

$$q_t = q_0 + q_s \qquad (1)$$

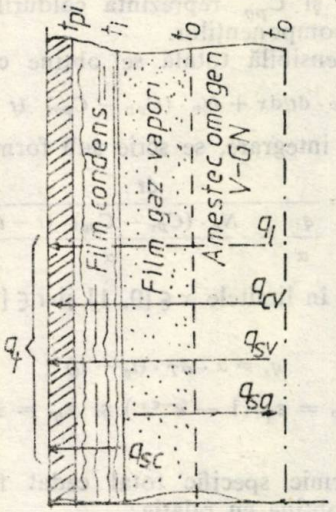


Fig. 1. Fluxurile termice specifice transferate de la amestecul V-GN la peretele tubului.

Dr. ing. VASILE SOMOGHI, Institutul de Petrol și Gaze Ploiești. Facultatea de Tehnologie a Petrolului și Petrochimie.

Fluxul termic q_l se calculează pe baza debitului de vapori ce condensează, care, la rîndul lui, se obţine pe baza coeficientului de transfer de masă (K_p). În cazul simplificat cînd amestecul este format din doi componenţi, unul, vapori condensabili (V), iar al doilea, gaz necondensabil (GN), se utilizează relaţia:

$$q_l = N_v \cdot L_{cM} = K_p \cdot L_{cM} \cdot (p_{v_0} - p_{vi}) = K_p \cdot L_{cM} \cdot \cdot (p_{gi} - p_{g_0}) \quad (2)$$

în care N_v este debitul molar de vapori care condensează pe unitatea de suprafaţă, K_p — coeficientul de transfer de masă (kmol/m²·s·bar), L_{cM} — căldura latentă molară de condensare (J/kmol), $p_{gi,0}$ şi $p_{vi,0}$ sînt presiunile parţiale ale gazelor necondensabile, respectiv ale vaporilor la interfaţă (i) sau în masa de amestec (0). Relaţia (2) include corelaţiile dintre aceste presiuni şi presiunea totală: $p_{gi} + p_{vi} = p_t$ şi $p_{g0} + p_{v0} = p_t$. În condiţiile de la interfaţă, presiunea parţială a vaporilor este egală cu presiunea de vapori la temperatura de la interfaţă, $p_{vi} = P_i^v(t_i)$.

Pentru calculul căldurii sensibile cedate (q_s) se are în vedere că aceasta este formată din mai mulţi termeni:

— căldura cedată prin convecţie de la amestecul V-GN, care curge cu o viteză, în general, mai mare ca a filmului de condens:

$$q_{cv} = \alpha \cdot dt/dx \quad (3)$$

în care α este coeficientul de convecţie între amestecul de V-GN şi filmul de condens, dt — variaţia temperaturii prin filmul de V-GN, şi x grosimea normalizată a filmului: $x = \delta/\delta_{max}$; $x = 0$ cînd $\delta = 0$ şi $t = t_i$ şi $x = 1$ cînd $\delta = \delta_{max}$ şi $t = t_0$;

— căldura sensibilă transportată de vaporii care condensează şi cei care se răcesc, de la temperatura t_0 la temperatura t_i, respectiv de GN care se încălzesc de la t_i la t_0, avînd în vedere difuziunea echimolară în contracurent a acestora:

$$q_{sgv} = N_v \cdot C_{pv} \cdot (t - t_i) - N_v \cdot C_{pg} \cdot (t - t_i) = N_v \cdot \cdot (C_{pv} - C_{pg}) \cdot (t - t_i) \quad (4)$$

în care C_{pv} şi C_{pg} reprezintă căldurile specifice molare ale componenţilor.

Căldura sensibilă totală se obţine cu ecuaţia:

$$q_s = \alpha \cdot dt/dx + N_v \cdot (C_{pv} - C_{pg}) \cdot (t - t_i) \quad (5)$$

care, pentru integrare, se scrie sub forma:

$$dx = \frac{dt}{\frac{q_s}{\alpha} - \frac{N_v \cdot (C_{pv} - C_{pg}) \cdot (t - t_i)}{\alpha}}$$

Integrarea în limitele $x \in [0, 1]$ şi $t \in [t_i, t_0]$ duce la relaţia:

$$q_s = \alpha \cdot A_T \cdot (t_0 - t_i) \quad (6)$$

în care: $A_T = \varepsilon_T/(1 - e^{-\varepsilon_T})$ şi $\varepsilon_T = N_v \cdot (C_{pv} - C_{pg})/\alpha$.

Fluxul termic specific total cedat filmului de condens se obţine cu relaţia:

$$q_t = K_p \cdot L_{cM} \cdot (p_{gi} - p_{g_0}) + \alpha \cdot A_T \cdot (t_0 - t_i) \quad (7)$$

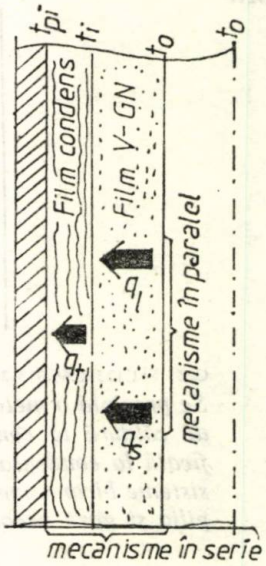


Fig. 2. Mecanismele de transfer de căldură.

Relaţia (7) în diferite variante ($A_t = 1$ — varianta Colburn-Hougen [10], $A_T = A_k$ — varianta Ackermann preluată de Schrodt [8] etc.), combinată cu relaţia specifică transferului de căldură prin filmul de condens şi către agentul de răcire este relaţia de bază în calculul de dimensionare a condensatoarelor în care are loc condensarea în prezenţă de gaze necondensabile:

$$k'_e \cdot (t_i - t_r) = \alpha \cdot A_T \cdot (t_0 - t_i) + K_p \cdot L_{cM} \cdot (p_{gi} - p_{g_0}) \quad (8)$$

în care coeficientul „global parţial" de transfer de căldură K'_e se obţine cu relaţia:

$$k'_e = 1 \Big/ \left(\frac{1}{\alpha_N} \cdot \frac{d_e}{d_i} + \frac{d_e}{2 \cdot \alpha_t} \cdot \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{\alpha_e} \right) \quad (9)$$

În relaţiile de mai sus, t_r se referă la temperatura medie a agentului de răcire, d_e/d_i — diametrele exterior şi interior al tuburilor, α_e — coeficientul de convecţie exterior iar α_N — coeficientul de transfer de căldură prin filmul de condens. Relaţia (9) este particularizată pentru condensarea la interiorul ţevilor.

Reformularea acestui model prin prisma mecanismelor de transfer de căldură în serie şi în paralel, conform figurii 2, şi a rezistenţelor termice specifice, intercalate între masa de amestec V-GN şi peretele tubului, permite definirea unui „coeficient echivalent" de transfer de căldură care include toate aspectele analizate mai sus:

$$R_{tt} = R_{tc} + R_{tv} \quad (10$$

şi

$$q_t = \alpha_{ech} \cdot (t_0 - t_i) \quad (11)$$

în care R_{tt} este rezistenţa termică totală care se obţine ca sumă dintre rezistenţa termică a filmului de condens (R_{tc}) şi a filmului de V-GN (R_{tv}), acestea fiind în serie.

Rezistenţa termică totală este definită de relaţia:

$$R_{tt} = \frac{t_0 - t_{pi}}{q_t} = \frac{1}{\alpha_{ech}} \quad (12)$$

în care, avînd în vedere că se analizează cazul condensării la interiorul tuburilor, s-a introdus temperatura suprafeței interioare a acestora (t_{pi}).

Avînd în vedere că diferența de temperatură ($t_0 - t_{pi}$) se compune din diferențele de temperatură prin filmul de V-GN și filmul de condens, $t_0 - t_{pi} = (t_0 - t_i) + (t_i - t_{pi})$ se poate scrie:

$$R_{tv} = (t_0 - t_i)/q_t \tag{13}$$

și:

$$R_{tc} = (t_i - t_{pi})/q_t' \cong (t_i - t_{pi})/q_t \tag{14}$$

în care q_t' include și căldura sensibilă cedată prin subrăcirea condensului sub temperatura de fierbere, termen care, în general, este minor și se neglijează sau se include în relația de calcul a lui α_N. Avîndu-se în vedere acest fapt, pentru căldura transferată prin filmul de condens se poate scrie:

$$q_t = \alpha_N \cdot (t_r - t_{pi}) \tag{15}$$

ceea ce duce la următoarea relație pentru R_{tc}:

$$R_{tc} = 1/\alpha_N \tag{16}$$

Rezistența termică a filmului de V-GN este formată din două rezistențe termice în paralel, una, dependentă de transferul de căldură prin convecție (R_{tcv}), iar cealaltă, dependentă de transferul de masă (R_{tm}), ceea ce permite scrierea ecuațiilor:

$$\frac{1}{R_{tv}} = \frac{1}{R_{tcv}} + \frac{1}{R_{tm}} \tag{17}$$

în care:

$$R_{tcv} = \frac{t_0 - t_i}{q_s} = \frac{t_0 - t_i}{\alpha \cdot A_T \cdot (t_0 - t_i)} = \frac{1}{\alpha \cdot A_T} \tag{18}$$

$$R_{tm} = \frac{t_0 - t_i}{q_l} = \frac{t_0 - t_i}{K_p \cdot L_{cM} \cdot (p_{gi} - p_{g0})} \tag{19}$$

rezultînd în final următoarea ecuație:

$$R_{tv} = \frac{1}{K_p \cdot L_{cM} \cdot \dfrac{p_{gi} - p_{g0}}{t_0 - t_i} + \alpha \cdot A_T} \tag{20}$$

Din ecuațiile (11), (12), (16) și (20) se obține următoarea relație pentru calculul coeficientului echivalent de transfer de căldură:

$$\frac{1}{\alpha_{ech}} = \frac{1}{\alpha_N} + \frac{1}{K_p \cdot L_{cM} \cdot \dfrac{p_{gi} - p_{g0}}{t_0 - t_i} + \alpha \cdot A_T} \tag{21}$$

Luînd în considerare relația (2) și definiția fluxului termic specific provenit din condensarea vaporilor ($q_1 = Q_1/A$), relația (21) poate fi scrisă și sub următoarea formă:

$$\frac{1}{\alpha_{ech}} = \frac{1}{\alpha_N} + \frac{1}{\dfrac{Q_1}{A \cdot (t_0 - t_i)} + \alpha \cdot A_T} \tag{22}$$

Această formă este deosebit de convenabilă avînd în vedere că exclude calculul coeficientului de transfer de masă (K_p), care se realizează conform metodei analogiei dintre transferul de căldură și de masă (Chilton-Colburn prezentată în [10]), cu erori ce pot depăși ±50% și care permit calculul termenului Q_l pe baza bilanțului de masă și al echilibrului lichid-vapori pentru condițiile de intrare și de ieșire pentru întregul aparat sau pe zone delimitate de intervalul de temperatură admis pentru răcirea amestecului, cînd aparatul se împarte în mai multe zone.

Pentru comparație, se mai prezintă două metode de calcul al coeficientului de transfer de căldură pentru condensarea în prezență de GN [11, 12], asemănătoare cu metoda prezentată, adaptate pentru a se putea face comparație:

$$\frac{1}{\alpha_{ech}} = \frac{1}{\alpha_N} + \frac{1}{\alpha \cdot \left(1 + \dfrac{L_c \cdot \Delta x}{c_p \cdot \Delta t}\right)} \tag{23}$$

în care $\Delta x = x_{v0} - x_{vi}$ și $x = M_v \cdot p_v/[M_g \cdot (p_t - p_v)]$

și relația:

$$\frac{1}{\alpha_{ech}} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{Q_s}{Q_t} + \frac{1}{\alpha_N} \cdot \frac{Q_1}{Q_t} \tag{24}$$

Instalația experimentală

Instalația experimentală prezentată detaliat în [13] a fost completată cu buteliile de gaz inert și aparatura de măsură necesară — debitmetru pentru gazul inert, termometru și manometru diferențial pentru măsurarea acestor parametrii ai gazului inert în condițiile de intrare în generatorul de vapori.

Partea principală a instalației este constituită din cele trei condensatoare de tip tub în tub, diferențiate doar prin lungimea acestora (tabelul 1), condensarea realizîndu-se în interiorul tubului mic cu apă de răcire din rețea, apă care circulă prin spațiul inelar. Utilizarea unor lungimi diferite a avut ca scop scoaterea în evidență a influenței stratului de condens, care se acumulează în tub, asupra coeficientului de transfer de căldură.

Tabelul 1

DIMENSIUNILE CONDENSATOARELOR TUB ÎN TUB

Condensator	L, mm	d_i	d_e	D_i	L_s	L_s/d_i
1 (scurt)	250	10	12	20	640	64
2 (mijlociu)	450	10	12	20	460	46
3 (lung)	750	10	12	20	250	25

* L_s — lungimea de stabilizare a curgerii vaporilor dinaintea zonei de testare.

Ca substanțe s-au utilizat vapori de apă, de benzen și de alcool *i*-propilic, respectiv dioxid de carbon și azot.

Experiențele s-au făcut pentru cele șase sisteme rezultate: H_2O—CO_2, H_2O—N_2, B—CO_2, B—N_2, AIP—CO_2 și AIP—N_2. Domeniul de lucru a fost relativ larg, concentrațiile molare ale GN în amestec cu vaporii fiind cuprinse în limitele 0,056—0,36 (fracțiuni moli), iar viteza amestecului la intrarea în condensator, în limitele 4,4—18,8 m/s, presiu-

nea de lucru fiind, în general, apropiată de presiunea atmosferică (suprapresiuni de maxim 200 mm H_2O). Numărul total de experienţe efectuate a fost de circa 450 (150 pentru fiecare condensator, aproximativ egal împărţite pentru fiecare din cele şase sisteme).

Prelucrarea datelor experimentale

Pentru calculul coeficientului parţial interior experimental de transfer de căldură s-a utilizat ecuaţia:

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{d_i}{d_e} \cdot \left[\frac{1}{k_e} - \left(\frac{d_e}{2 \cdot \lambda_t} \cdot \ln\frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{\alpha_e}\right)\right] \quad (25)$$

în care coeficientul global de transfer de căldură este dat de relaţia:

$$k_e = Q/(A_e \cdot \Delta t) \quad (26)$$

Fluxul termic (Q) s-a calculat prin bilanţ termic pe circuitul de apă de răcire:

$$Q = m_r \cdot c_{pr} \cdot (t_{r_2} - t_{r_1}) \quad (27)$$

în care s-au utilizat parametrii măsuraţi experimental, şi anume: debitul masic (m_r) calculat pe baza debitului volumetric şi a densităţii în condiţiile de intrare ($m_r = V_r \cdot \rho_{r1}$) şi temperatura de intrare (t_{r_1}) şi ieşire (t_{r_2}), c_{pr} fiind căldura specifică masică la temperatura medie $[t_r = 0{,}5 \cdot (t_{r_1} + t_{r_2})]$.

Diferenţa medie de temperatură s-a calculat cu relaţia pentru curgerea în contracurent a fluidelor:

$$\Delta t = (\Delta t_1 - \Delta t_2)/\ln(\Delta t_1/\Delta t_2);\ \Delta t_1 = t_{c1} - t_{r2};\ \Delta t_2 = t_{c2} - t_{r_1} \quad (28)$$

t_{c1} şi t_{c2} fiind temperaturile măsurate la intrarea şi ieşirea amestecului V-GN din condensator.

Aria de schimb de căldură este suprafaţa exterioară a tubului interior:

$$A_e = \pi \cdot d_e \cdot L \quad (29)$$

Coeficientul exterior de convecţie se calculează cu relaţii criteriale stabilite special pentru cele trei schimbătoare [13], de tipul:

$$Nu = C \cdot \mathrm{Re}^m \cdot \mathrm{Pr}^{1/3} \cdot (\mu/\mu_p)^{0{,}14} \quad (30)$$

în care constanta C şi exponentul m au următoarele valori:

— pentru schimbătorul scurt (1)

$$C = 0{,}52, \quad m = 0{,}45$$

— pentru schimbătorul mijlociu (2)

$$C = 0{,}86, \quad m = 0{,}37$$

— pentru schimbătorul lung (3)

$$C = 1{,}244, \quad m = 0{,}33$$

relaţii care dau erori cuprinse între —3,2% şi +3% faţă de valorile obţinute experimental.

În criteriile din relaţia (30) se utilizează proprietăţile fizice ale apei la temperatură medie, cu excepţia viscozităţii μ_p care se ia la temperatura peretelui, lungimea caracteristică fiind diametrul echivalent hidraulic ($d_h = D_i - d_e$).

Pentru a se scoate în evidenţă influenţa gazelor necondensabile asupra coeficientului de transfer de căldură, se utilizează raportul α_i/α_N în care α_N se calculează cu relaţia lui Nusselt pentru condensarea la interiorul ţevilor orizontale [13]:

$$\alpha_N = 0{,}575 \cdot \left(\frac{\lambda^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot L_c}{\mu \cdot d_i \cdot \Delta t}\right)^{1/4} \quad (31)$$

în care conductivitatea termică (λ), densitatea (ρ), viscozitatea dinamică (μ) se iau la temperatura medie a filmului de condens ($t_c = 0{,}5 \cdot (t_i + t_{pt})$, iar căldura latentă de condensare, la t_i. Diferenţa de temperatură este $\Delta t = t_i - t_{pt}$. Calculele efectuate cu utilizarea temperaturii medii a amestecului gazos ($t_c = 0{,}5 \cdot (t_{c1} + t_{c2})$ în locul temperaturii la interfaţă au condus la diferenţe nesemnificative.

În figurile 3—8 sînt prezentate datele experimentale obţinute, respectiv raportul $(\alpha_i/\alpha_N) = f$ (concentraţia molară a GN în amestec la intrarea în condensator) pentru cele şase sisteme studiate. Curbele cu linie continuă reprezintă ecuaţiile de regresie stabilite pe baza valorilor experimentale.

Se remarcă faptul că raportul (α_i/α_N) depinde numai de concentraţia de GN în amestec, în cadrul studiului făcut neputîndu-se pune în evidenţă influenţa condensului acumulat în tuburi.

Suprapunerea figurilor 3—8, însă, scoate în evidenţă următoarele:

— valoarea raportului (α_i/α_N) depinde de natura gazului necondensabil, dioxidul de carbon avînd în toate cazurile o influenţă mai mare (fig. 9—11);

— valoarea raportului depinde de asemenea, de natura vaporilor condensaţi, cea mai mare variaţie obţinîndu-se în cazul condensării aburului (fig. 12, 13).

Prelucrarea rezultatelor

Se are în vedere compararea valorilor experimentale ale coeficientului α_i cu valorile date de ecuaţiile (21), (22), stabilite în cadrul lucrării, şi cu valorile date de ecuaţiile (23) şi (24).

Utilizarea ecuaţiilor menţionate pentru calculul coeficientului de transfer de căldură echivalent implică următoarele etape:

1. Calculul coeficientului de transfer de căldură prin filmul de condens (α_N).

Temperatura suprafeţei interioare a peretelui tubului mic se obţine cu relaţia:

$$t_{pi} = t_r + \frac{Q}{A_e} \cdot \left(\frac{1}{\alpha_e} + \frac{d_e}{2 \cdot \lambda_t} \cdot \ln\frac{d_e}{d_i}\right) \quad (32)$$

în care t_r este temperatura medie a agentului de răcire, iar α_e se calculează cu relaţia (30) specifică condensatorului testat.

Se presupune t_i şi se calculează proprietăţile fizice ale filmului de condens, iar cu relaţia (31) se obţine α_N.

Temperatura la interfaţă se verifică cu relaţia:

$$t_{ic} = t_r + Q/(A \cdot k'_e) \quad (33)$$

în care k'_e se obţine cu relaţia (9).

Pentru diferenţe absolute de temperatură între valoarea presupusă şi cea calculată (t_{ic}) a temperaturii la interfaţă mai mari de 0,1°C se reiau calculele cu altă presupunere.

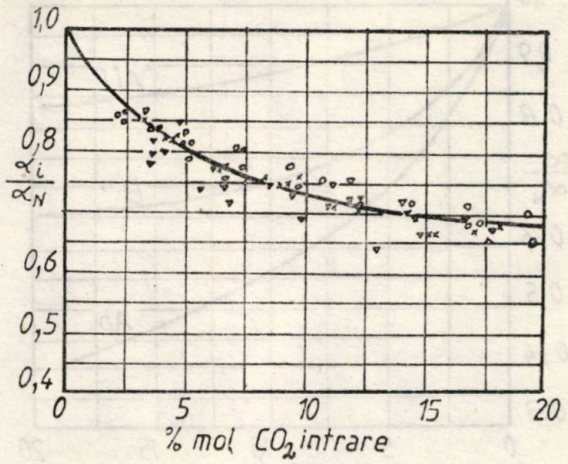


Fig. 3. Condensarea vaporilor de benzen în prezență de CO_2 (X) $L = 0{,}25$ m; (Δ) $L = 0{,}45$ m; (O) $L = 0{,}75$ m.

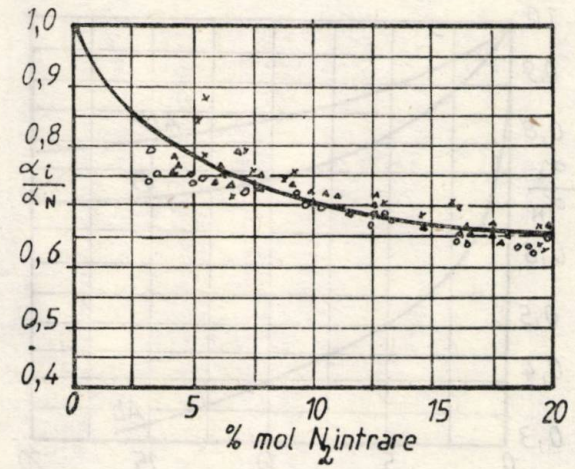


Fig. 4. Condensarea vaporilor de benzen în prezență de N_2.

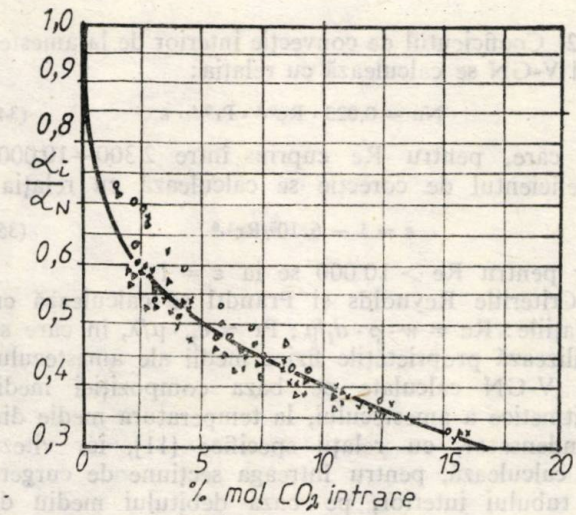


Fig. 5. Condensarea vaporilor de apă în prezență de CO_2.

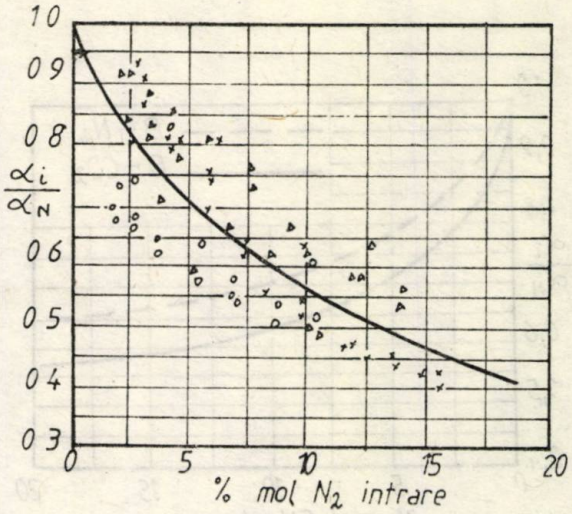


Fig. 6. Condensarea vaporilor de apă în prezență de N_2.

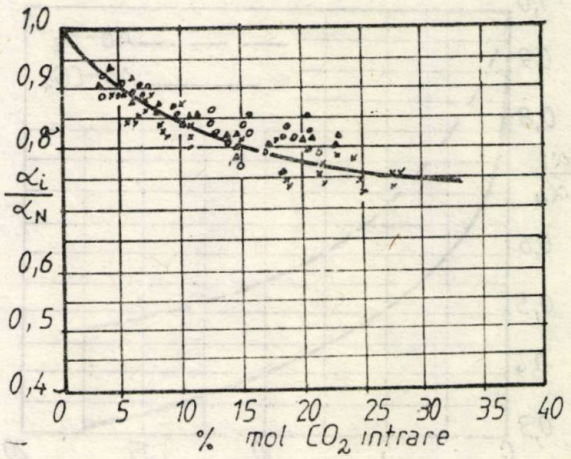


Fig. 7. Condensarea vaporilor de AIP în prezență de CO_2.

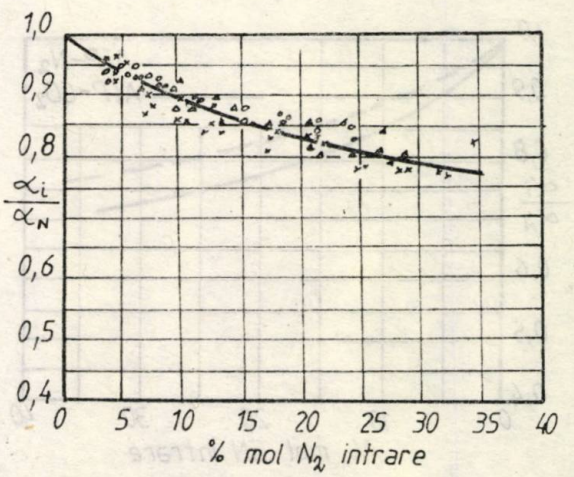


Fig. 8. Condensarea vaporilor de AIP în prezență de N_2.

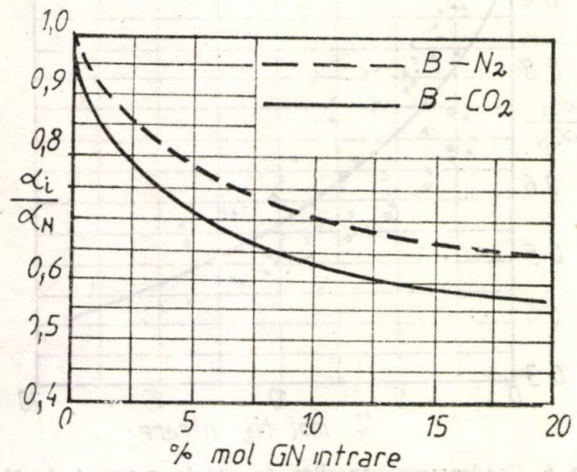


Fig. 9. Influenţă CO_2 şi N_2 la condensarea benzenului.

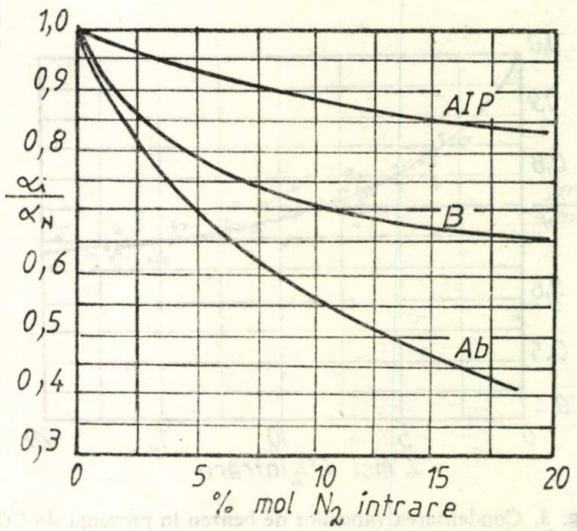


Fig. 12. Condensarea vaporilor de B, AIP şi H_2O în prezenţă de CO_2.

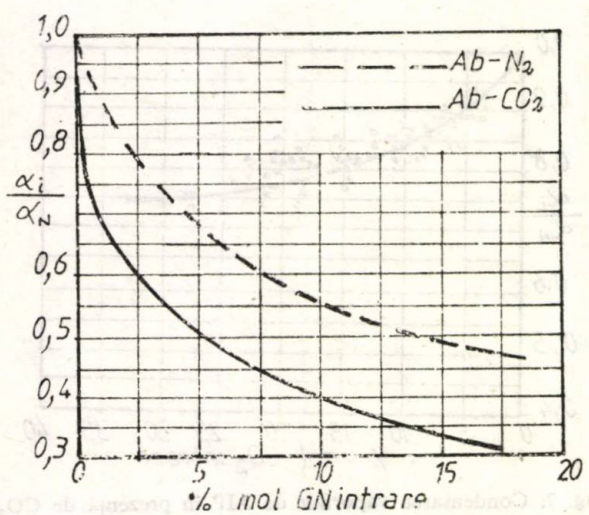


Fig. 10. Influenţa CO_2 şi N_2 la condensarea aburului

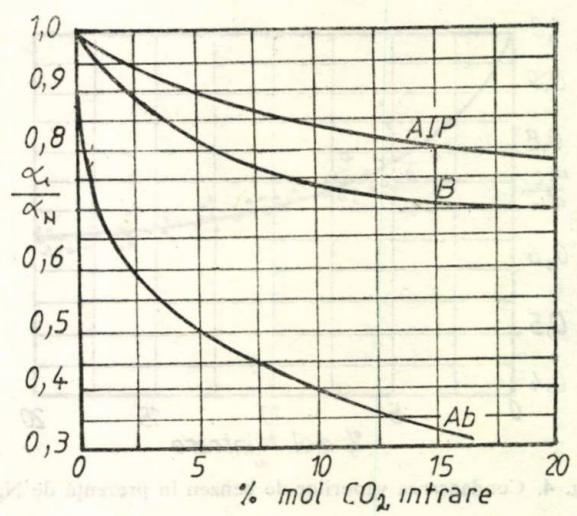


Fig. 13. Condensarea vaporilor de B, AIP şi H_2O în prezenţă de N_2.

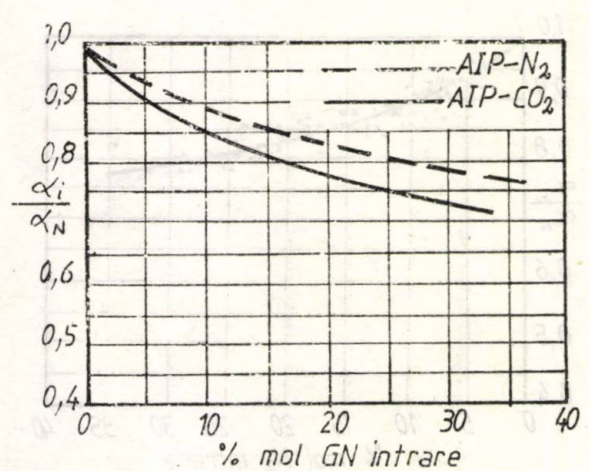


Fig. 11. Influenţa CO_2 şi N_2 la condensarea vaporilor de AIP.

2. Coeficientul de convecţie interior de la amestecul V-GN se calculează cu relaţia:

$$Nu = 0{,}023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,4} \cdot \varepsilon \qquad (34)$$

în care, pentru Re cuprins între 2 300—10 000, coeficientul de corecţie se calculează cu relaţia:

$$\varepsilon = 1 - 6 \cdot 10^5/Re^{1,8} \qquad (35)$$

iar pentru $Re > 10\,000$ se ia $\varepsilon = 1$.

Criteriile Reynolds şi Prandtl se calculează cu relaţiile: $Re = w \cdot \rho \cdot d_i/\mu$; $Pr = c_p \cdot \mu/\lambda$, în care se utilizează proprietăţile fizice medii ale amestecului de V-GN calculate pe baza compoziţiei medii aritmetice a amestecului, la temperatura medie din condensator, cu relaţii specifice [11], iar viteza se calculează, pentru întreaga secţiune de curgere a tubului interior, pe baza debitului mediu de amestec.

3. Utilizarea relației (21) pentru calculul coeficientului echivalent de transfer de căldură implică calculul coeficientului de transfer de masă (K_p). Acesta se obține cu relația stabilită pe baza analogiei dintre transferul de căldură și masă [10]:

$$K_p = \frac{\alpha}{c_p \cdot p_{gm} \cdot M_v} \cdot \left(\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Sc}}\right)^{2/3} \tag{36}$$

în care:

$$p_{gm} = (p_{gt} - p_{g0}) / \ln (p_{gt}/p_{g0}) \tag{37}$$

$$\mathrm{Sc} = \mu/(\rho \cdot D_{v-g}) \tag{38}$$

În aceste relații se utilizează proprietățile medii ale amestecului de V-GN calculate în etapa a II-a, iar coeficientul de difuziune vapori-gaze necondensabile (D_{v-g}) se calculează cu relația Fuller și colaboratorii prezentată în [14].

Utilizarea relației (22) impune calculul căldurii cedată prin condensarea vaporilor (Q_1) care se obține pe baza datelor experimentale:

$$Q_1 = Q - Q_s \tag{39}$$

în care Q este fluxul termic calculat cu ecuația (27), iar Q_s este căldura sensibilă cedată calculată cu relația:

$$Q_s = m_{am} \cdot c_p \cdot (t_{c1} - t_{c2}) \tag{40}$$

sau direct, avînd în vedere debitul de condens măsurat:

$$Q_l = m_c \cdot L_c \tag{41}$$

În calcule s-a preferat valoarea dată de ecuația (39) deoarece debitului de condens, ca urmare a curgerii instabile a acestuia, s-a măsurat cu precizie nesatisfăcătoare, ceea ce, cuplat cu valoarea mare a căldurii de condensare, a făcut ca relația (41) să dea uneori valori pentru Q_1 mai mari decît Q.

S-a constatat, însă, că în general termenul Q_s a fost de cîteva procente în raport cu Q_l, ceea ce a făcut probabil, fără să se influențeze major valorile lui α_{ech}, utilizarea în ecuația (22) a fluxului termic total.

În figurile 14, 16 și 18 sînt prezentate comparativ valorile coeficientului experimental de transfer de căldură (α_i) în raport cu valorile coeficientului echivalent obținute cu relația (21, α_{ech_1}), iar în figurile 15, 17 și 19 valorile α_i și α_{ech_2} date de relația (22).

Din figuri se constată concordanța bună între α_i și α_{ech_2} și gradul mare de împrăștiere a punctelor în cazul α_i și α_{ech_1}, aceasta datorîndu-se erorilor introduse prin utilizarea coeficientului de transfer de masă dat de ecuația (36).

Calculele statistice efectuate, prezentate în tabelul 2, scot în evidență că relația (22) duce la cele mai bune rezultate comparativ cu celelalte relații. În tabelul 2 s-a notat: $r_1 = \alpha_{ech_1}$ (ec. 21)/α_i; $r_2 = \alpha_{ech_2}$ (ec. 22)/α_i; $r_3 = \alpha_{ech_3}$ (ec. 23)/α_i și $r_4 = \alpha_{ech_4}$ (ec. 24)/α_i.

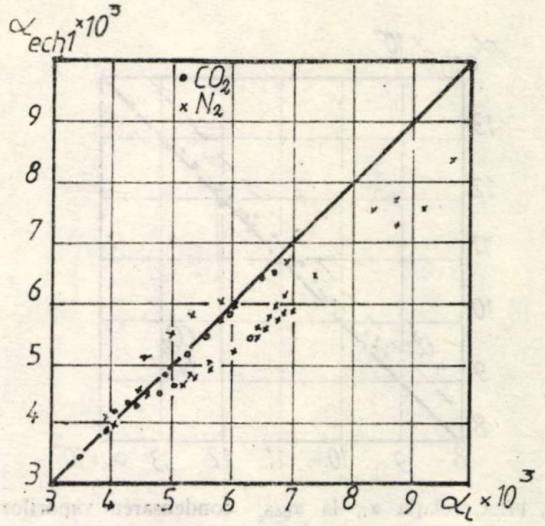


Fig. 14. Corelația α_i, la α_{ech_1} condensarea aburului.

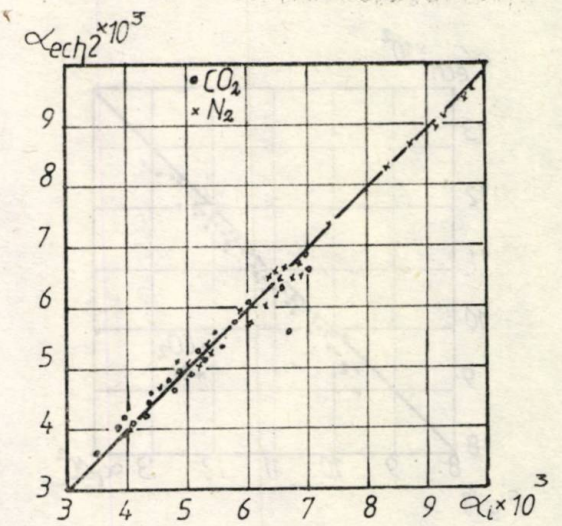


Fig. 15. Corelația α_i, la α_{ech_2} condensarea aburului.

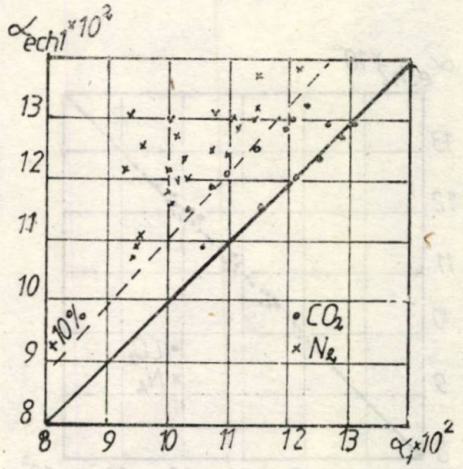


Fig. 16. Corelația α_i, la α_{ech_1} condensarea vaporilor de benzen.

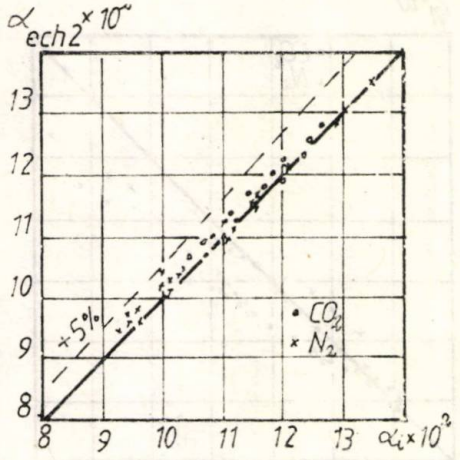


Fig. 17. Corelaţia α_i, la α_{ech_2} condensarea vaporilor de benzen.

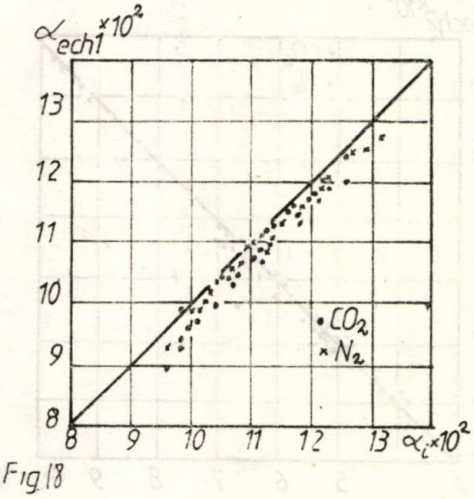


Fig. 18. Corelaţia α_i, la α_{ech_1} condensarea vaporilor de AIP.

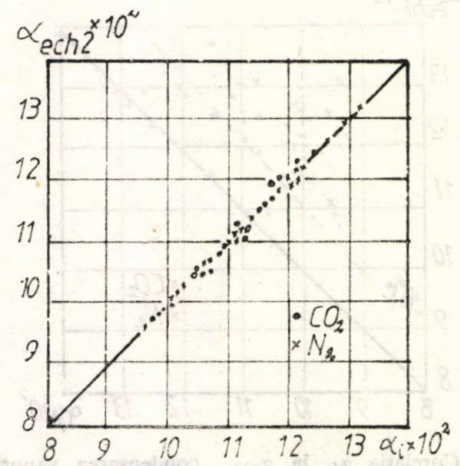


Fig. 19. Corelaţia α_i, la α_{ech_2} condensarea vaporilor de AIP.

Tabelul 2

REZULTATELE COMPARATIVE ALE CALCULULUI STATISTIC

Raport coeficienţi	n	Valoare medie	σ_{n-1}	σ_n
r_1	450	1,014	0,1189	0,1185
r_2	450	0,997	0,0262	0,0261
r_3	450	1,168	0,2247	0,2238
r_4	450	1,015	0,1213	0,1208

Din tabel se constată faptul că ecuaţia (23) dă erorile medii pătratice cele mai mari şi că, deşi relaţiile (21) şi (24) duc la valori medii apropiate de 1, erorile date sînt mult mai mari decît în cazul utilizării ecuaţiei (22).

Concluzii

În articol este prezentată o relaţie de calcul a coeficientului de transfer de căldură la condensarea vaporilor în prezenţă de gaze necondensabile, care, spre deosebire de alte metode de calcul date în literatură, elimină calculul coeficientului de transfer de masă, prin utilizarea fluxului termic rezultat ca urmare a condensării vaporilor, care se poate obţine prin calcule de echilibre vapori—lichid cu o precizie mai mare.

Metoda stabilită are un caracter mai general, ea putînd fi utilizată şi pentru alte situaţii (condensarea la exteriorul tuburilor orizontale sau verticale), prin particularizarea corespunzătoare a ecuaţiilor utilizate, chiar şi la condensarea parţială a amestecurilor de vapori.

Rezultatele prezentate în tabelul 2 au fost obţinute prin utilizarea valorii 1 pentru coeficientul de corecţie A_T. Introducerea valorii A_T, dată de relaţia (6) în ecuaţia (21), a dus la valoarea medie a raportului $(\alpha_{ech}/\alpha_i) = 1{,}015$ cu abateri medii pătratice $\sigma = 1{,}208$, valori foarte apropiate de cele date în tabel ($r_1 = 1{,}014$ şi $\sigma = 1{,}185$), fapt care ilustrează influenţa minoră a acestui coeficient de corecţie în calculele practice.

Bibliografie

1. BANDROWSKI, J. şi KUBACZKA, N., Int. J. Heat Mass Transfer, nr. 24, 1981, p. 147.
2. DENNY, V. E. şi JUSIONIS, V. J., Int. J. Heat Transfer, 15, 1972, p. 2 143.
3. DENNY, V. E., MILLS, A. F. şi JUSIONIS, V. J., J. Heat Transfer 93, 1971, p. 297.
4. KACAC, S., BERGLES, A. A. şi MAYINGER, F., „Heat Exchangers: Thermal Hydraulic Fundamentals and Design", Mc. Graw-Hill, 1981, p. 337.
5. ROSE, J. W., Int. J. Heat Mass Transfer, 12, 1969, p. 1 233.
6. SHAFIJ, E. şi SADEK, I & EC Fundamentals, 7, 1973.
7. SCHRODT, T. J., A.I.Ch.E.J., 19, 1973, p. 753.
8. SCHRODT, T. J. şi GERHARDT, R. E., I & EC Process Design Development, 7, 1968, p. 231.
9. McADAMS, H. W., „Heat Transmission", Mc.Graw-Hill, 1954.
10. KERN, D. Q., „Process Heat Transfer", Mc.Graw-Hill, 1954.
11. DOBRINESCU, D., „Procese calorice", I/II, Inst. Petrol şi Gaze — Ploieşti, 1980/83.
12. PĂTRAŞCU, M., „Ingineria prelucrării hidrocarburilor, 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1985.
13. SOMOGHI, V., Rev. chim. (Bucureşti), 40, nr. 4, 1989, p. 326.
14. STRĂTULĂ, C., „Purificarea gazelor", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984, p. 29.

Intrat în redacţie: 4.V.1989

MIHAI LAZĂR
ION SILVESTRU ANCA
ŞTEFAN COJOCARU

Proiectarea modulară a utilajelor, conductelor şi instalaţiilor tehnologice cu ajutorul tehnicii de calcul

C.Z: 621.643.2 (083.9)

Este prezentat un sistem informatic pentru proiectarea modulară a utilajelor, conductelor şi instalaţiilor tehnologice. Este descrisă organizarea şi prelucrarea informaţiilor aferente. Sînt evidenţiate avantajele utilizării sistemului pentru execuţia modulară a utilajelor, conductelor şi instalaţiilor tehnologice.

A system of the modular design of the equipment, pipelines and technological plants is presented. The organization and processing on the information are described. The advantages of using this system for the modular implementation of the equipment, pipelines and plants are emphasized.

Представлена информационная система для модульного проектирования оборудования, трубопроводов и технологических установок. Описана организация и обработка соответствующей информации. Подчеркиваются преимущества использования этой системы для модульного исполнения оборудования, трубопроводов и технологических установок.

Proiectarea modulară şi, ulterior, execuţia modulară a utilajelor şi instalaţiilor tehnologice oferă garanţii certe pentru creşterea productivităţii muncii şi, în general, a eficienţei economice la realizarea investiţiilor industriale. Tehnica modernă de calcul stă la dispoziţia utilizatorilor cu mijloace puternice de culegere, prelucrare şi stocare a informaţiilor care definesc şi însoţesc procesul de proiectare modulară.

Organizarea informaţiilor

Pentru desemnarea totalităţii informaţiilor care definesc în mod unitar şi unic o categorie de obiecte, activităţi sau caracteristici tehnice, se va folosi conceptul de entitate. Autorii prezintă, în continuare, cîteva exemple de entităţi.

Entitatea utilaj cuprinde informaţiile: tip de utilaj, tipuri de elemente componente, tipuri de elemente de asamblare, tipuri de elemente de susţinere, parametri dimensionali, caracteristici de funcţionare etc. În figura 1 este prezentat grafic un exemplu de entitate utilaj.

Entitatea conductă cuprinde: tipul secvenţei de traseu de conductă modularizată, tipuri de elemente componente, tipuri de elemente de legătură, tipuri de elemente de susţinere, parametri dimensionali, caracteristici de integrare în ansambluri etc.

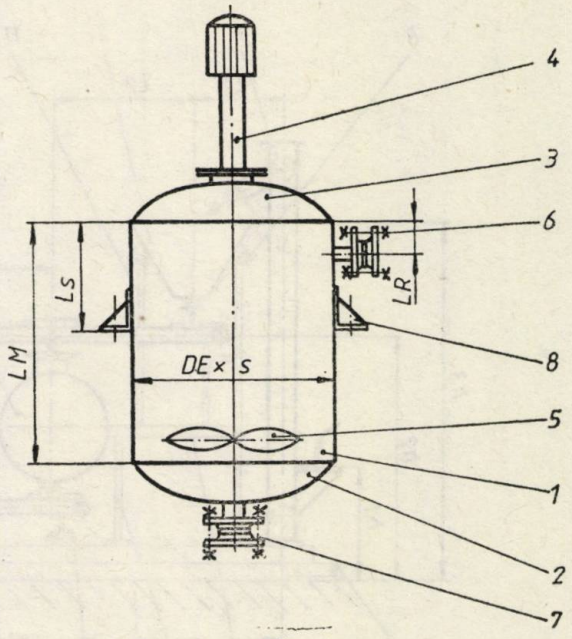


Fig. 1

LEGENDA
1÷5 – Elemente componente
6÷7 – Elemente de asamblare
8 – Elemente de susţinere
DE×S, LM, LS, LR – Parametri dimensionali

Ing. MIHAI LAZĂR şi ing. ŞTEFAN COJOCARU, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică – Bucureşti.
Ing. ION SILVESTRU ANCA, Centrul de Calcul al Ministerului Industriei Chimice şi Petrochimice – Bucureşti.

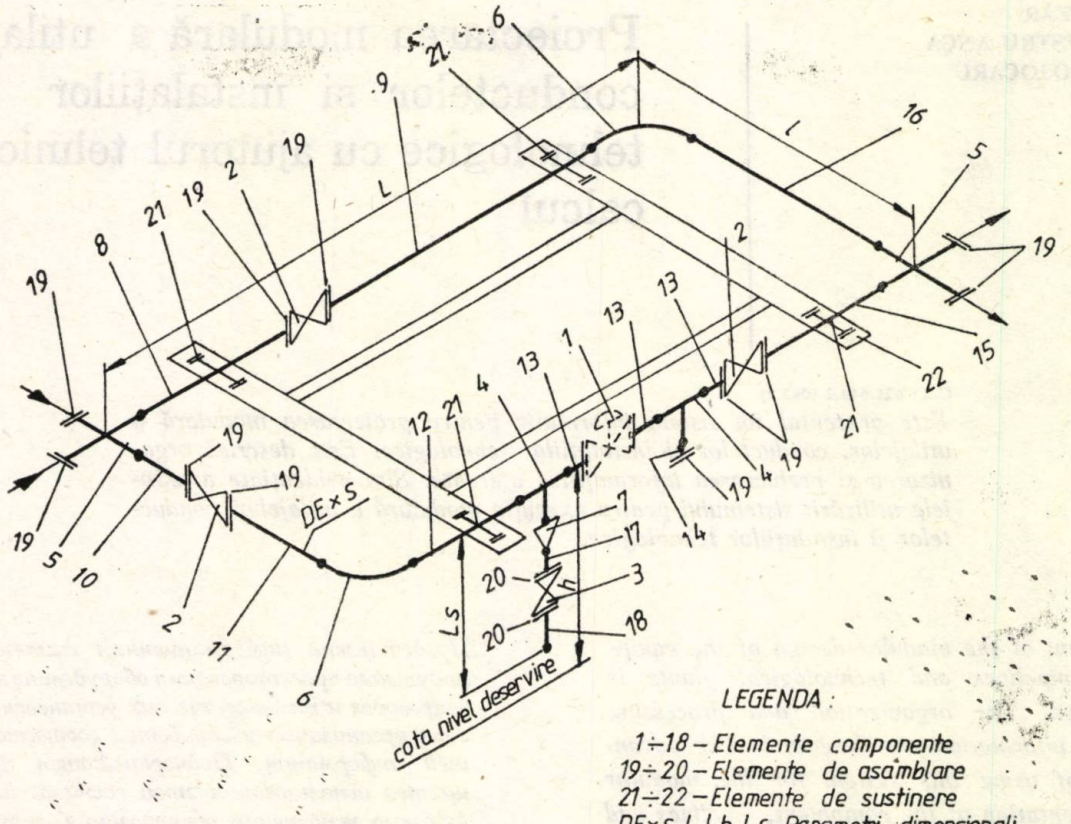

DE×S
Ls
cota nivel deservire
LEGENDA :
1÷18 – Elemente componente
19÷20 – Elemente de asamblare
21÷22 – Elemente de sustinere
DE×s, L, l, h, Ls - Parametri dimensionali

Fig. 2.

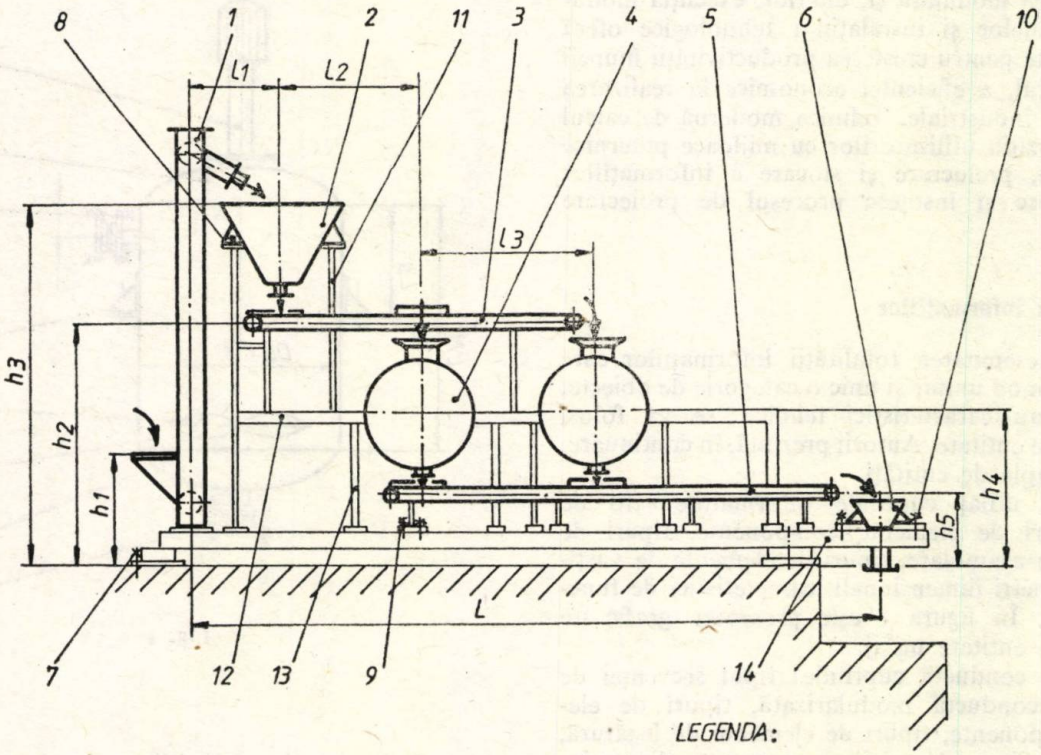

l1
l2
l3
L
h1
h2
h3
h4
h5
LEGENDA:
1 ÷ 6 – Elemente componente
7 ÷ 10 – Elemente de asamblare
11 ÷ 14 – Elemente de sustinere
l1, l2, l3, L, h1, h2, h3, h4, h5 – Parametri dimensionali

Fig. 3.

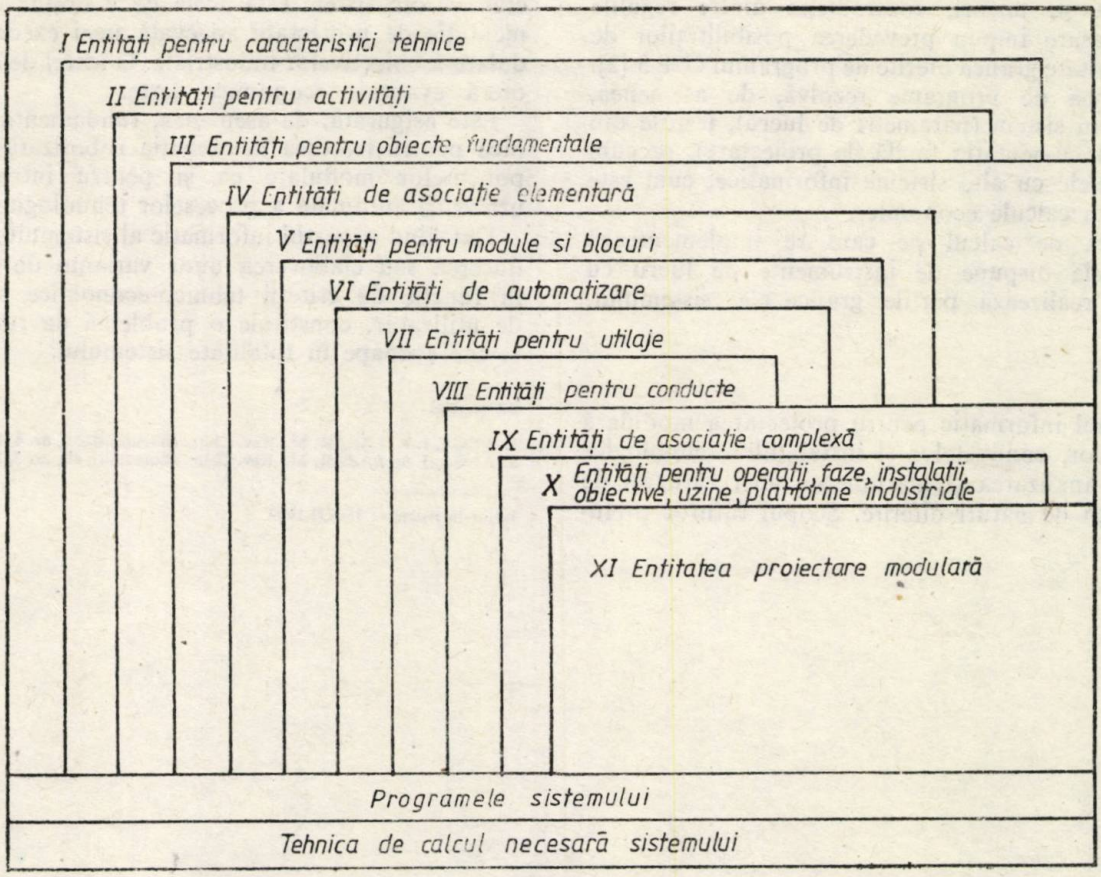


Fig. 4.

În figura 2 este prezentat grafic un exemplu de entitate conductă.

Entitatea vopsire cuprinde: tipul materialului pentru vopsire, compoziția materialului, culoarea, rolul funcțional etc.

Entitatea coroziune cuprinde: tipul de coroziune, viteza de coroziune, alte caracteristici mecanochimice etc.

Noțiunea de entitate servește la ierarhizarea informațiilor din proiectarea modulară. Astfel, nivelul I de organizare a acestor informații cuprinde entitățile pentru caracteristici tehnice (dimensiuni, materiale de confecție, coroziune, rezistență etc.). Nivelul următor cuprinde entități pentru activități (tratament termic, probare, izolare, vopsire). Entitățile pentru obiecte fundamentale formează nivelul de bază al sistemului de proiectare modulară, deoarece cuprinde elementele și modulele primare componente ale structurilor acestuia.

Nivelul entităților de asociație elementară asigură corelarea pe baze relaționale a entităților de pe orice nivel din sistemul superior. Acest nivel cuprinde entități pentru modulare și blocare ce servesc la construirea modulelor și ansamblurilor de module (a blocurilor de module). În figura 3 este prezentat grafic un exemplu de entitate bloc de module.

Un nivel cu rol de urmărire și conducere îl formează entitatea pentru automatizare, care deservește entitățile pentru utilaje, conducte și instalații tehnologice.

Urmează nivelul entităților de asociație complexă care realizează, pe baze relaționale și interactive entitățile pentru operații, faze, instalații, obiective, uzine și platforme industriale.

Aceste ultime entități conduc în fapt la formarea entității proiectare modulară.

În figura 4 este prezentată ierarhizarea informațiilor pe nivele de entități.

Prelucrarea informațiilor

După cum reiese din figura 4, întregul suport de prelucrare a informațiilor din sistem îl formează programele pentru calculator și tehnica de calcul corespunzătoare. Conceperea modulară și flexibilă a programelor este impusă de însăși structura sistemului. Un rol esențial în stocarea și prelucrarea informațiilor îl au bazele de date care există la fiecare nivel al structurii sistemului. De asemenea, recunoscută fiind importanța aspectelor grafice în definirea unora dintre entități, se impune realizarea unor instrumente de trasare cu ajutorul calculatorului electronic, care să deservească sistemul. Nucleul de sistem pentru grafică interactivă GIP [1] este conceput pentru acest scop.

La conceperea entităților de asociație complexă, un rol important îl au modelele și algoritmii de optimizare, pe baza cărora se realizează programe corespunzătoare. Un exemplu de acest fel îl constituie programele de amplasare optimă a utilajelor într-un spațiu tehnologic tridimensional. Com-

plexitatea şi, uneori, contradicţia dintre regulile de amplasare impun prevederea posibilităţilor de interactivitate grafică oferite de programul GIP 3 [2].

Secţiunea de programe rezolvă, de asemenea, intrările în sistem (parametri de lucru), ieşirile din sistem (documentaţia finală de proiectare), precum şi interfeţele cu alte sisteme informatice, cum este cel pentru calcule economice.

Tehnica de calcul pe care se implementează programele dispune de instrumente de lucru cu care se realizează părţile grafice ale sistemului.

Concluzii

Sistemul informatic pentru proiectarea modulară a utilajelor, conductelor şi instalaţiilor tehnologice permite analizarea şi gestionarea unei varietăţi de informaţii de naturi diferite. Scopul tuturor prelucrărilor din sistem este acela de a obţine o documentaţie de proiectare adecvată unei execuţii modulare a obiectivelor industriale. O astfel de execuţie oferă avantaje economice certe.

Este asigurată, de asemenea, fundamentarea tehnică pentru trecerea la execuţia robotizată a componentelor modulare ca şi pentru introducerea urmăririi automate a proceselor tehnologice.

Dat fiind suportul informatic al sistemului, reproducerea sau elaborarea unor variante de proiecte în funcţie de criterii tehnico-economice solicitate de utilizator, constituie o problemă de rutină care revine aproape în totalitate sistemului.

Bibliografie

1. ANCA, I. S., LAZĂR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **39**, nr. 4, 1988, p. 364.
2. ANCA, I. S., LAZĂR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **40**, nr. 3, 1989, p. 249.

Intrat în redacţie: 15.XII.1989

recenzii

G. M. GILKIBAEVA şi L. V. ALEXANDROV: Informatsionnoe obespecenie razrabotok. **Asigurarea informaţională a cercetării şi dezvoltării.** Ed. Nauka, R.S.S. Kazahă, Alma-Ata, 1989, 152 pag.

Complexitatea şi importanţa unei asigurări informaţionale a cercetării în condiţiile actuale de creştere explozivă a volumului de material informaţional determină o dezvoltare continuă a sistemelor şi mijloacelor de căutare şi distribuire a informaţiei. Monografia de faţă, în care se subliniază faptul că activitatea de informaţie documentară reprezintă un domeniu specific de activitate legat direct atît de cercetare, cît şi de producţie, este consacrată noilor forme şi metode de prezentare a materialului informaţional, satisfăcătoare din punctul de vedere al cerinţelor actuale privind clasificarea, sistematizarea, vizualizarea, evitarea paralelismelor, posibilitatea prelucrării cu ajutorul calculatoarelor etc. Materialul expus este ilustrat în primul rînd cu exemple din domeniul cercetării privind chimizarea agriculturii.

Cartea este împărţită în 8 capitole. În capitolul 1 se descrie modul de căutare a informaţiei pentru combinaţii chimice. Capitolul 2, intitulat „Aprecierea parametrilor cu ajutorul graficelor factografice", tratează graficele cu axă de timp, cele cu axă de valoare şi graficele de interdependenţă a parametrilor tehnici. Se expune o serie de reguli şi recomandări de întocmire a graficelor, inclusiv aspecte pur tehnice. Se compară oportunitatea prezentării materialului sub formă de grafice sau tabele, în diferite situaţii. În următorul capitol se tratează folosirea modelelor vizuale informaţionale ale proceselor studiate — a grafurilor, pentru vizualizarea informaţiei; se aduc numeroase exemplificări. În capitolul 4 se discută aplicarea matriţelor de structură pentru analizarea şi prognozarea soluţiilor tehnice în domeniul chimizării agriculturii. Capitolul conţine următoarele paragrafe: „Matriţe de structură pentru sistematizarea informaţiei", „Căutarea şi analizarea informaţiei cu ajutorul matriţelor", „Prognozarea soluţiilor tehnice noi cu ajutorul matriţelor" şi „Utilizarea grafurilor de matriţe pentru sistematizarea informaţiei". Capitolul 5, denumit „Sistematizarea informaţiei după efectele funcţionării efectelor de cercetare" include descrierea băncii de descoperiri şi efecte fizico-chimice şi a băncii de efecte negative. În capitolele 6 şi 7 se discută modul de apreciere a probabilităţii de aplicare industrială a soluţiilor tehnice noi şi aprecierea tehnico-economică a acestora.

Ultimul capitol este consacrat abordări programatice a asigurării informaţionale a procesului de realizare a unor soluţii tehnice noi. Aici se discută criteriile ce permit determinarea caracterului optim al procesului de asigurare informaţională; se enumeră etapele abordării programatice, se descrie întocmirea „arborelui de scopuri" la elaborarea unei soluţii tehnice noi. În continuare, se tratează problema modelării la prognozarea soluţiilor tehnice noi. Se acordă o atenţie deosebită analizei de sistem a obiectului, adică analizei care include toate legăturile existente între obiect şi elementele sale, ceea ce se ilustrează cu exemple concrete. În încheierea capitolului se descrie modul de utilizare a diferitelor metode de căutare a soluţiilor tehnice noi.

În anexă, se dă metodologia de elaborare şi completare a matriţelor de structură, care include alegerea axelor matriţelor, completarea matriţelor, folosirea microfişelor la căutare cu ajutorul matriţelor şi ordonarea scopurilor, funcţiilor şi caracteristicilor soluţiilor tehnice. Monografia se adresează cercetătorilor, specialiştilor în documentare şi a celor din serviciile de brevete şi tuturor celor interesaţi în prognozarea dezvoltării soluţiilor tehnice noi.

T. AMBRUŞ

MIOARA ALECU-CĂLUȘIȚĂ
ROMULUS POSTEUCĂ
VALENTIN GHEORGHE
RODICA VLĂSCEANU

Simularea numerică a răspunsului sistemelor de conducte la pulsații de presiune/debit generate de compresoare cu piston

C.Z.: 621.512.621.315

Pulsațiile de presiune ridică „probleme" privind vibrațiile sistemelor de conducte ținînd seama că, la un anumit nivel al acestora, se poate ajunge la oprirea sau chiar avarierea instalațiilor ; de asemenea, existența unor pulsații puternice duce la pierderi de energie și cheltuieli de întreținere remarcabile. Se prezintă o metodă de calcul a răspunsului sistemelor de conducte în pulsații de presiune/debit și, implicit, a frecvențelor proprii corespunzătoare ; cunoașterea acestora permite optimizarea structurilor prin evitarea acordării instalației pe frecvențele generate de compresoare.

The pressure pulsations raise problems regarding the piping system vibrations taking into account that, when they reach a certain level, the plants may stop or be damaged. Strong pulsations may also lead to power losses and high maintenance costs.
The paper presents a computation method of the piping system response to pressure/flow rate pulsations and implicitly of the corresponding frequencies ; the knowledge of these frequences allows the structure optimization avoiding the tuning of the plant on other frequencies than those generated by the compressor.

Пульсации давления создают « проблемы » в связи с вибрацией систем трубопроводов, если учесть, что при определенном уровне этих вибраций может дойти до остановки или даже аварий установок; появление сильных пульсаций приводит также к потерям энергии и значительным эксплуатационным затратам. Описан метод расчёта ответа систем трубопроводов при пульсациях давления/расхода и следовательно, расчёта соответствующих собственных частот; знание этих величин позволяет оптимизировать структуры с избежанием настройки установок на частоты, порождаемые компрессорами.

În stațiile de comprimare a gazelor, compresoarele cu piston generează oscilații continue, care se propagă în rețelele de conducte aferente. Dacă frecvențele oscilațiilor generate corespund frecvențelor proprii ale tuburilor acustice echivalente sistemului de conducte, respectiv frecvențelor proprii de vibrație mecanică a conductelor sau echipamentelor, se produc vibrații periculoase care pot conduce la oprirea sau chiar avarierea instalațiilor. Introducerea din oficiu a unor vase-tampon și a unor diafragme ca măsuri de precauție poate strica randamentul stației de compresoare, uneori fără ca măcar să se asigure securitatea instalațiilor.

Studierea sistemelor de conducte aferente stațiilor de compresoare în vederea prevenirii vibrațiilor periculoase din fază de proiect s-a impus cu necesitate. Studii ample (simulare analoagă sau numerică) asupra comportării sistemelor luîndu-se în considerare și interacțiunea dintre compresor și rețeaua de conducte au fost făcute la Southwest Research Institute (S.U.A.), Cooper Energy Service (S.U.A.), Institute of Applied Physics TNO-TH (Olanda), Institutul Gubkin — Moscova (U.R.S.S.) [1, 2] și la Universitatea din Tokyo (Japonia) [3].

În țara noastră, problema a fost abordată încă din 1978, cînd un colectiv de ingineri și matematicieni de la ICITPR și ICPE au stabilit sistemul de ecuații diferențiale care descriu, prin analogie electroacustică, procesele dinamice care au loc în interiorul conductelor și au determinat o matrice de transfer a sistemului de conducte.

Pentru un semnal de intrare sinusoidal, a fost calculat în complex valoarea acestei matrice și a fost determinată caracteristica de frecvență a sistemului de conducte, punîndu-se în evidență frecvențele periculoase.

I. Răspunsul sistemelor de conducte la pulsații sinusoidale

Elementele care compun sistemele de conducte pot fi grupate în:

— elemente cu parametri uniform distribuiți, adică conductele propriu-zise (echivalente electric liniilor lungi cuplate cu diferite impedanțe);

Ing. MIOARA ALECU-CĂLUȘIȚĂ, mat. VALENTIN GHEORGHE și mat. RODICA VLĂSCEANU, Institutul de Cercetări și Proiectări pentru Electrotehnică — București.
Ing. ROMULUS POSTEUCĂ, Institutul de Cercetări, Igninerie Tehnologică și Proiectări Rafinării — Ploiești.

— elemente cu parametri concentraţi (neuniformităţi), ca, de exemplu, volumele (echivalente unor capacităţi electrice), tuburile scurte (cu preponderenţă inductivă), diferitele orificii (diafragme, orificii fără tranzit, orificii multiple) etc. cu echivalenţe electrice în combinaţii de rezistenţe, inductanţe şi capacităţi.

1. Modelarea conductelor

Ecuaţiile fundamentale

Au fost folosite următoarele notaţii:

ρ — densitatea la presiunea şi temperatura medie a amestecului de gaze din conducte;
λ — coeficientul de rezistenţă hidraulică;
c — viteza sunetului în amestecul de gaze;
F — secţiunea conductei;
D_i — diametrul interior al conductei;
L — lungimea conductei;
C_a — capacitatea acustică a conductei (caracterizează elasticitatea gazului calculată pe unitatea de lungime a conductei);
x — coordonată liniară;
t — timpul;
ω — frecvenţa unghiulară a semnalului de intrare.

Mărimile de stare ale gazelor sînt:

p — pulsaţia presiunii (acustice) în secţiunea transversală a conductei;
w — pulsaţia vitezei particulelor de gaze în secţiunea transversală a conductei;
V — debitul volumic corespunzător vitezei w.

Există relaţiile:

$$F = \frac{\pi D_i^2}{4}, \tag{1}$$

$$C_a = \frac{F}{\rho V_s^2}. \tag{2}$$

Sistemul de ecuaţii exprimînd fluctuaţiile gazelor în curgere unidimensională [1] este compus din ecuaţia de mişcare (3) şi ecuaţia de continuitate (4):

$$-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} = \rho \frac{\partial w(x,t)}{\partial t} + \lambda\rho \frac{w^2(x,t)}{2D_i}, \tag{3}$$

$$-\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = c^2 \rho \frac{\partial w(x,t)}{\partial x}. \tag{4}$$

Ţinînd seamă că:

$$V(x,t) = w(x,t)\,F \tag{5}$$

şi înlocuind (5) în (3) şi (2), (5) în (4), se obţine sistemul ecuaţiilor de bază:

$$-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho}{F}\frac{\partial V(x,t)}{\partial t} + \frac{\lambda\rho V^2(x,t)}{F^2 2D_i}, \tag{6}$$

$$-\frac{\partial V(x,t)}{\partial x} = C_a \frac{\partial p(x,t)}{\partial t}. \tag{7}$$

În regim staţionar:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = 0 \quad \text{şi} \quad \frac{\partial V(x,t)}{\partial t} = 0.$$

Ecuaţia de mişcare (6) devine:

$$-\frac{\partial p(x)}{\partial x} = \frac{\lambda\rho V^2(x)}{2F^2 D_i} \tag{8}$$

Considerînd că debitul de gaz V_0 este constant în conductă (nu depinde de x), căderea de presiune este:

$$-\mathrm{d}p(x) = \frac{\lambda\rho V_0^2}{2F^2 D_i}\,\mathrm{d}x \tag{9}$$

Integrînd între 0 şi L şi notînd:

$$\gamma = \frac{\lambda\rho L}{2D_i F^2}, \tag{10}$$

se obţine:

$$p(L) - p(0) = \gamma V_0^2 \tag{11}$$

Căderea de presiune pe o lungime de conductă este proporţională cu debitul la pătrat, deci parametrii de stare în regim staţionar sînt neliniari.

Pentru liniarizarea ecuaţiei (6) se consideră termenul:

$$y(V) = \frac{\lambda\rho}{F^2 D_i} \cdot \frac{V_0^2}{2} \tag{12}$$

reprezentat grafic în figura 1.

În jurul punctului de funcţionare V_0 termenul neliniar a fost aproximat cu dreapta:

$$y_1(V) = -\alpha + \beta V \tag{13}$$

unde β a fost aproximat cu panta tangentei la curba $y(G)$ în punctul de abscisă V_0:

$$\beta = \left.\frac{\mathrm{d}y(V)}{\mathrm{d}V}\right|_{V=V_0} \tag{14}$$

Înlocuind valoarea lui y din (12) în (14) şi valoarea lui β, din (14) în (13) se obţine:

$$y_1(V) = -\alpha + \frac{\lambda\rho}{F^2 D_i} V_0 \tag{15}$$

Ecuaţia (6) devine:

$$-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho}{F}\frac{\partial V(x,t)}{\partial t} + \frac{\lambda\rho V_0}{F^2 D_i} V(x,t) - \alpha \tag{16}$$

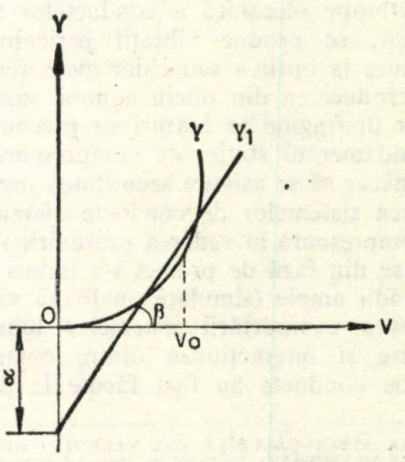


Fig. 1. Liniarizarea termenului pătratic în ecuaţia de mişcare a gazelor.

Ecuațiile utilizate la calculul răspunsului conductei la pulsații sinusoidale

Derivînd ecuația (16) în raport cu x și înlocuind valoarea lui $\frac{\partial V}{\partial x}$ din (7) se obține:

$$\frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} = \left(\frac{\rho}{F}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\lambda\rho V_0}{F^2 D_i}\right) C_a \frac{\partial}{\partial t} p(x,t) \qquad (17)$$

Aplicînd transformata Fourier în raport cu timpul și notînd variabila transformatei cu $j\omega$ (unde ω este frecvența unghiulară), se obține ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}^2 p(x,\omega)}{dx^2} = \left(j\omega\frac{\rho}{F} + \frac{\lambda\rho V_0}{F^2 D_i}\right) C_a \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} p(x,\omega) \qquad (18)$$

Analog procedurii folosite la liniile electrice lungi funcționînd în curent alternativ, se definesc $Z(\omega)$, $Y(\omega)$ ca impedanță și admitanță a conductei pe unitatea de lungime, respectiv, $Y_0(\omega)$ ca admitanță caracteristică:

$$Z(\omega) = j\omega\frac{\rho}{F} + \frac{\lambda\rho V_0}{F^2 D_i} \qquad (19)$$

$$Y(\omega) = j\omega C_a = j\omega\frac{F}{\rho c^2} \qquad (20)$$

$$Y_0(\omega) = \sqrt{\frac{Y(\omega)}{Z(\omega)}}. \qquad (21)$$

Cu aceste notații, ecuațiile (6) și (7) devin:

$$\frac{\mathrm{d}p(x,\omega)}{\mathrm{d}x} = -ZV(x,\omega) \qquad (22)$$

$$\frac{\mathrm{d}V(x,\omega)}{\mathrm{d}x} = -Yp(x,\omega), \qquad (23)$$

Integrînd ecuațiile (22) și (23) ca în cazul liniilor lungi, notînd prin $p(0,\omega)$ și $p(L,\omega)$ valorile presiunilor la capetele conductei, și:

$$a = e^{L\sqrt{ZY}} \qquad (24)$$

se obține:

$$V(0,\omega) = Y_0\frac{1+a^2}{a^2-1}p(0,\omega) - Y_0\frac{2a}{a^2-1}p(L,\omega) \qquad (25)$$

$$V(L,\omega) = Y_0\frac{2a}{a^2-1}p(0,\omega) - Y_0\frac{1+a^2}{a^2-1}p(L,\omega) \qquad (26)$$

Se notează:

$$Y_{11} = Y_0\frac{1+a^2}{a^2-1}, \qquad (27)$$

$$Y_{12} = Y_0\frac{2a}{a^2-1} \qquad (28)$$

și, analog liniei electrice lungi, conducta poate fi echivalată cu un cvadripol avînd ecuațiile:

$$V(0,\omega) = Y_{11}p(0,\omega) - Y_{12}p(L,\omega) \qquad (29)$$

$$V(L,\omega) = Y_{12}p(0,\omega) - Y_{11}p(L,\omega), \qquad (30)$$

Ecuația (30) este analoagă ecuației (29), semnul schimbat provine din considerarea intrării debitului în $x = 0$ și a ieșirii acestuia din conducte în $x = L$.

În cazul conductei deschise la capătul opus sursei: $p(L,\omega) = 0$, iar în cazul conductei infinit lungi aceasta este adaptată pe admitanța caracteristică.

2. Modelarea neuniformităților

Vasele au fost modelate ca admitanțe direct proporționale cu volumele propriu-zise (V_e) și invers proporționale cu densitatea gazului și viteza sunetului la pătrat, fiind analoage unor capacități electrice:

$$C = \frac{V_e}{\rho c^2} \qquad (31)$$

Tuburile scurte se comportă ca niște inductanțe înseriate cu rezistențe.

Orificiile cu tranzit au fost echivalente la limită cu tuburile scurte, iar orificiile fără tranzit au fost considerate simple inductanțe ș.a.m.d.

3. Modelarea sistemelor de conducte

Odată determinate elementele sistemului de conducte, au fost utilizate în nodurile rețelei relații echivalente legilor lui Kirchoff și în final obținîndu-se un sistem de ecuații complex. Soluțiile acestuia reprezintă răspunsul sistemului la semnale sinusoidale.

II. Pulsațiile generate de compresoarele cu piston (modelarea compresoarelor)

Pulsația inițială, produsă în cilindrul compresorului, este definită prin fluctuațiile $v(t)$ și $p(t)$ ale vitezei gazului și presiunii acestuia în secțiunea conductei adiacente compresorului.

Viteza $v(t)$ este dependentă de condițiile existente în cilindrul compresorului, dar în mod special de $K(t)$, viteza de deplasare a pistonului în cilindru.

Relația privind viteza pistonului este cunoscută:

$$K(t) = r\omega_0\left(\sin\alpha + \frac{r}{21}\sin 2\alpha\right), \qquad (32)$$

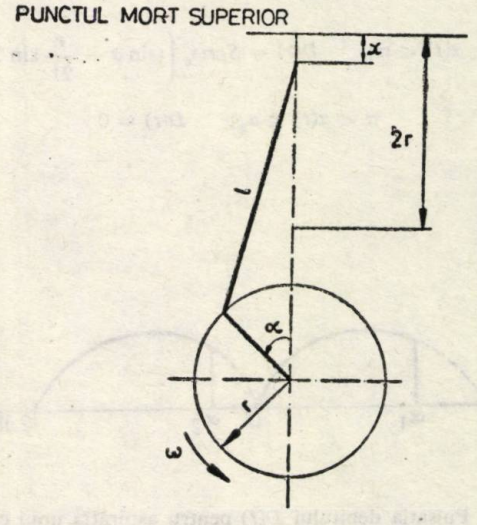


Fig. 2. Schema de mișcare a pistonului.

unde $\omega_0 = \frac{2\pi No}{60}$ este viteza unghiulară corespunzătoare turației No a arborelui cotit.

Dacă se notează prin α_1 și α_2 pozițiile unghiulare ale arborelui cotit, corespunzînd deschiderii supapelor de aspirație dinspre chiulasă și dinspre capul de cruce, de exemplu pentru un cilindru cu dublu efect, se obține diagrama din figura 3.

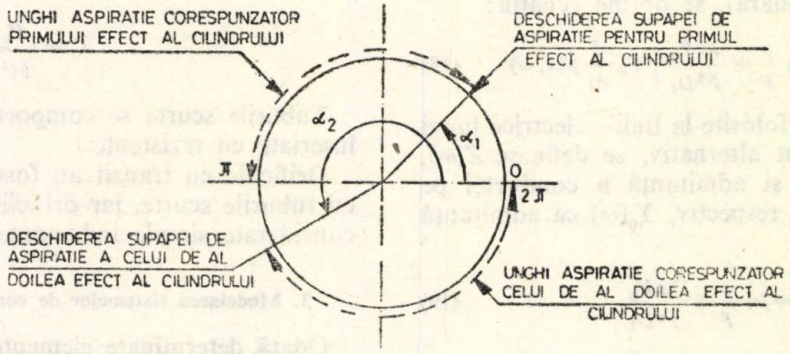


Fig. 3. Diagrama ciclurilor de aspirație pentru un cilindru cu dublu efect.

Dacă se notează prin S_p — suprafața activă a pistonului, respectiv prin S — secțiunea conductei și se presupune că, într-o primă aproximație, viteza $v(t)$ urmărește evoluția vitezei pistonului $K(t)$ pe intervalele de timp cînd supapele sînt deschise, se poate scrie:

— pentru: $\alpha_1 < \alpha(t) < \pi$ (primul efect):

$$v(t) = \frac{S_p}{S} K(t)$$

— pentru: $\alpha_2 < \alpha(t) < 2\pi$ (al doilea efect):

$$v(t) = -\frac{S_p}{S} K(t)$$ (mișcare în sens invers mișcării pistonului)

Funcția care exprimă fluctuația debitului de gaze $D(t)$ în zona adiacentă cilindrului compresorului este descrisă de expresiile:

$$0 < \alpha(t) < \alpha_1; \quad D(t) = 0 \qquad (33)$$

$$\alpha_1 < \alpha(t) < \pi; \quad D(t) = S_p r \omega_0 \left(\sin \alpha + \frac{r}{21} \sin 2\alpha \right)$$

$$\pi < \alpha(t) < \alpha_2; \quad D(t) = 0$$

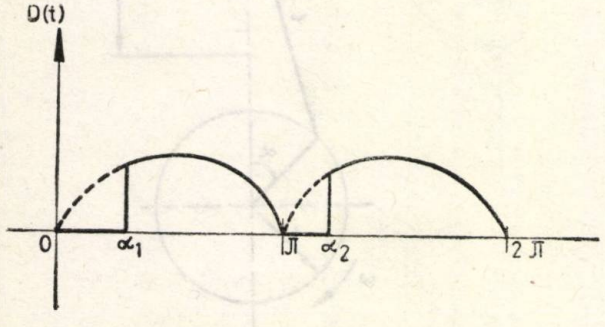


Fig. 4. Pulsația debitului $D(t)$ pentru aspirația unui cilindru cu dublu efect.

$$\alpha_2 < \alpha(t) < 2\pi; \quad D(t) = -S_p r \omega_0 \left(\sin \alpha + \frac{r}{21} \sin 2\alpha \right)$$

avînd alura grafică din figura 4.

Prin aplicarea formulelor de descompunere în serie Fourier asupra unor funcții de tipul celor exemplificate se obțin componentele sinusoidale care se folosesc apoi pentru calculul răspunsurilor sistemelor de conducte, așa cum s-a prezentat în capitolul I.

III. Programele de calcul

S-a realizat un pachet care conține următoarele programe principale:

— SURF, un program care calculează parametrii rețelelor de conducte, calculează matricea de transfer și răspunsul rețelei la semnale sinusoidale de frecvență cerută;

— CAAF, un program care trasează grafic răspunsul rețelelor în diverse puncte;

— TST1, un program care calculează diverși parametri ai gazelor necesari programului SURF;

— CROS, un program pentru descompunerea în serie Fourier a debitului compresorului.

Pachetul cuprinde și alte programe pentru formare de fișiere de date, pentru alegerea amplitudinii maxime care apare într-un anumit nod al rețelei, precum și pentru crearea unor liste menite să estimeze situația față de anumite standarde.

Schema-bloc a sistemului de programe este arătată în figura 5.

Pentru studierea rețelei de conducte se desenează rețeaua, se atribuie simboluri de trei caractere alfa-numerice la fiece nod (ramificație de conducte sau legătură între conductă și alte elemente). La fel se atribuie simboluri conductelor și elementelor concentrate.

Prin intermediul programului BUFF se formează fișierul de date de intrare care conține configurația rețelei, datele elementelor, parametrii gazelor furnizați de programul TST1 din fișierul TST1.R și frecvențele de studiat sau semnalele de la ieșirea compresorului din fișierul DAT.CIL.DAT:

Programul SURF care scrie și rezolvă sistemul de execuții complexe este programul fundamental al pachetului de programe.

În cazul în care se urmărește evidențierea frecvențelor proprii ale sistemelor de conducte, se introduc la intrare semnale de amplitudine constantă (chiar

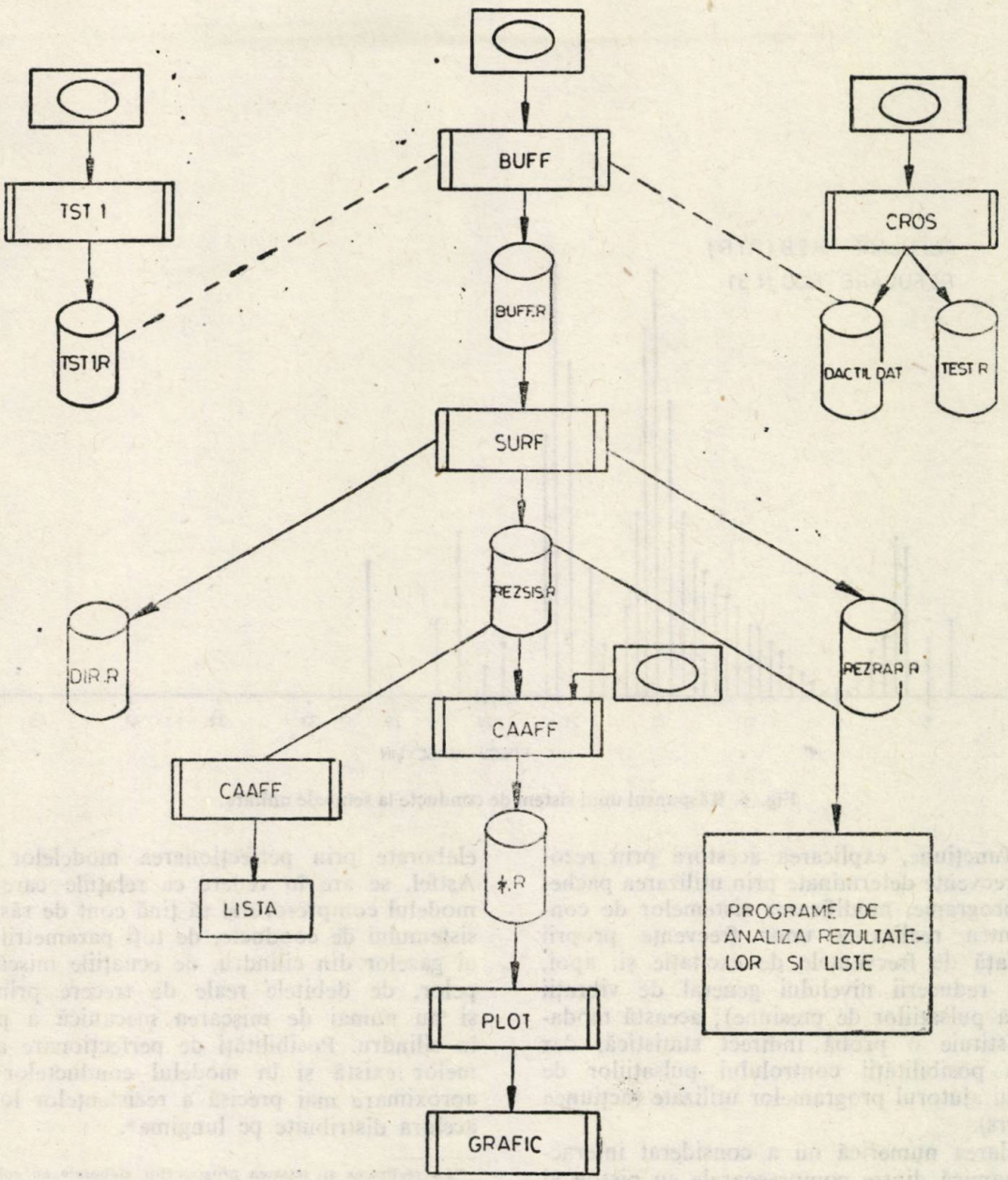


Fig. 5. Schema-bloc a pachetului de programe.

unitară) şi frecvenţe variabile (în fig. 6 se exemplifică un asemenea răspuns).

Pentru cazul în care se urmăreşte răspunsul la semnale oarecare, programele permit introducerea de semnale în diverse puncte ale reţelei, semnalele avînd aceeaşi frecvenţă, dar amplitudini şi faze diferite.

IV. Concluzii

1. Utilizarea programelor permite efectuarea unui studiu de pulsaţii, încă din faza de proiectare, şi folosirea rezultatelor obţinute prin simulare în proiectele de montaj al conductelor în scopul micşorării pulsaţiilor de presiune. În mod concret, la proiectarea instalaţiilor care conţin staţii de compresoare, există posibilitatea determinării cu ajutorul calculatoarelor numerice a frecvenţelor proprii sistemelor de conducte şi a răspunsurilor pulsaţiilor generate de compresoarele cu piston. Evident, utilizarea programelor este cel puţin la fel de utilă şi în acţiunea de atenuare a pulsaţiilor periculoase din staţiile de compresoare aflate în starea de funcţionare.

2. Programele au fost validate prin compararea frecvenţelor proprii determinate pentru diferite sisteme de conducte simple cu frecvenţele proprii calculate pentru aceleaşi sisteme, însă cu metode analitice principial diferite de acelea care au stat la baza elaborării pachetului de programe. Astfel, s-a folosit o metodă analitică bazată pe calculul impedanţei totale la intrarea în sistemele de conducte [2], recunoscută pentru determinarea corectă a primei frecvenţe proprii.

3. O cale de validare necesară o constituie verificarea experimentală în staţii de compresoare în funcţiune a rezultatelor obţinute prin utilizarea programelor. În acest sens se are în vedere măsurarea vibraţiilor puternice din staţii de compre-

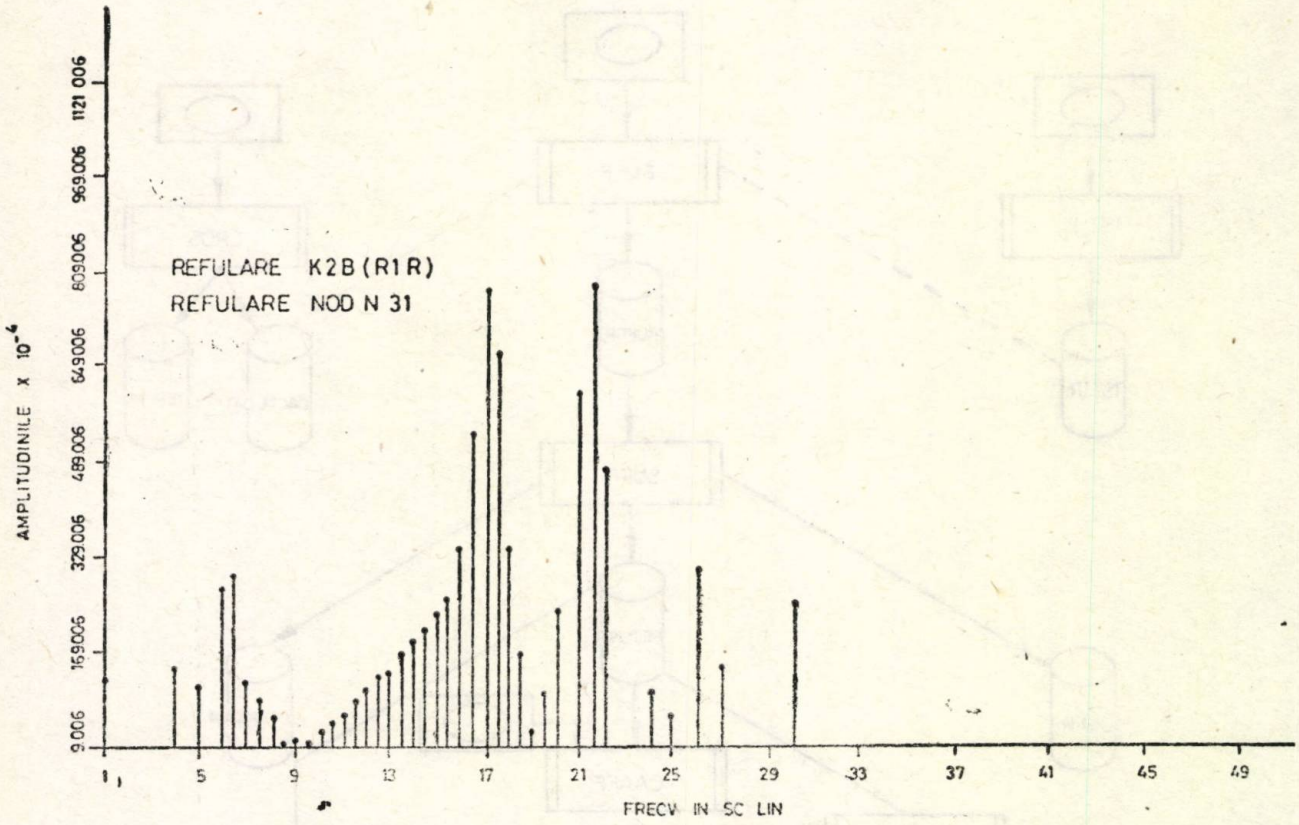


Fig. 6. Răspunsul unui sistem de conducte la semnale unitare.

soare în funcţiune, explicarea acestora prin rezonanţe la frecvenţe determinate prin utilizarea pachetului de programe, modificarea sistemelor de conducte pentru realizarea unor frecvenţe proprii decalate faţă de frecvenţele de excitaţie şi, apoi, verificarea reducerii nivelului general de vibraţii (implicit, a pulsaţiilor de presiune); această modalitate constituie o probă indirect statistică, dar eficace, a posibilităţii controlului pulsaţiilor de presiune cu ajutorul programelor utilizate (acţiunea este în curs).

4. Simularea numerică nu a considerat interacţiunea dinamică dintre compresoarele cu piston şi sistemele de conducte aferente, aspect care este analizat în cadrul studiilor de simulare bazate pe modele analogice (modelul electro-acustic), deci simularea numerică propusă, la nivelul actual de dezvoltare, nu este echivalentă cu simularea analogică.

Autorii consideră că evoluţia către un sistem interactiv se poate realiza pe structurile de calcul elaborate prin perfecţionarea modelelor utilizate. Astfel, se are în vedere ca relaţiile care exprimă modelul compresorului să ţină cont de răspunsurile sistemului de conducte, de toţi parametrii de stare ai gazelor din cilindru, de ecuaţiile mişcării supapelor, de debitele reale de trecere prin acestea şi nu numai de mişcarea mecanică a pistonului în cilindru. Posibilităţi de perfecţionare a programelor există şi în modelul conductelor printr-o aproximare mai precisă a rezistenţelor locale şi a acelora distribuite pe lungime*.

* La realizarea şi testarea programelor elaborate au colaborat: ing. Radu Ionescu şi ing. Rodica Dinescu, ICITPR—Ploieşti şi ing. Irina Andrei, ICPE—Bucureşti.

Bibliografie

1. ARONZON, N. Z., KOZLOV, V. A. şi MESSERMAN, A. S., „Primenenie elektriceskovo modelirovaniia dlia rasciota kompressornîh stanţii", Izd. Nedra, Moscova, 1969.
2. VLADISLAVLEV, A. C. ş.a., „Truboprovodî porşnevîh kompressornîh maşin", Izd. Maşinostroenie, Moscova, 1972.
3. HIROYUKI MATSUDA şi SHINJI HAYAMA, Bulletin of JSME, 28, nr. 245, 1985.

Intrat în redacţie: 27.VI.1989

GHEORGHE IJAC
GHEORGHE CEPOIU
CĂLIN MIHĂILEANU
DORIN M. POTLOG
VASILE RUGINĂ
MIRCEA DIACONESCU
GHEORGHE SAVITESCU
VASILE MUNCACIU

Posibilităţi de îmbunătăţire a stabilităţii de funcţionare a sistemelor de acţionări electrice pentru procese tehnologice continue, la perturbaţii scurte ale tensiunii de alimentare. IV

C.Z.: 621.3.015

În această parte a lucrării, se expun, în rezumat, evoluţiile tranzitorii ale mărimilor de stare ale sistemelor de acţionare, inclusiv a debitului maşinii de lucru acţionate ce funcţionează individual în reţeaua tehnologică, provocate de perturbaţii. Pe baza simulării pe calculator a regimurilor tranzitorii, se face o analiză a proceselor de ieşire din regim sincron şi de trecere în asincron a motoarelor sincrone, după care se aplică un procedeu de apreciere a solicitărilor electrodinamice ale acestora, procedeu generalizat şi la acţionările cu motoare asincrone. Se prezintă, succint, cîteva soluţii de utilizare a rezervelor naturale de stabilitate a sistemelor de acţionare electrică de proces, unele utilizabile şi la alte genuri de perturbaţii.

The paper summarizes the transitional evolution of the state values of the drive systems including that of the drive engine output (the drive engine separately operates in the technological network) caused by disturbances. By a computer simulation of the transitory regime, an analysis of the processes passing from synchronism to asynchronism in the operation of the synchronous motors is performed. Then, an estimation of the electro-dynamical stress is done, the method being also applied to asynchronous motor drivings. Finally, several suggestions are made regarding the utilization of the stability natural resources of the electric drive systems. Some of these suggestions are also valid for other types of disturbances.

В настоящей части работы резюмируются переходные эволюции значений состояния систем задействования, вызываемые нарушениями, включая производительность задействованной машины которая индивидуально функционирует в технологической сети. На основе симулирования переходных режимов при помощи компьютера проводится разбор процесса выхода из синхронного режима и перехода синхронных электродвигателей в асинхронные после чего применяется метод оценки электродинамических нагрузок двигателей, который обобщается и для случая привода асинхронными двигателями. Вкратце описаны некоторые решения по использованию естественных резервов устойчивости систем электрического задействования процесса, применимые и при нарушениях иных типов.

IV. Posibilităţi de utilizare a rezervelor de stabilitate dinamică ale SAE din PTRCF la perturbaţii scurte de tensiune

Regimurile tranzitorii provocate de perturbaţiile bruşte şi scurte ale tensiunii de alimentare sînt similare, din punctul de vedere al solicitărilor electrodinamice şi termice, cu cele provocate de perturbaţiile bruşte de suprasarcină. Ele sînt chiar mai violente, avîndu-se în vedere că, la primele, preponderente sînt constantele de timp electromagnetice, iar la ultimele, cele mecanice, primele fiind mai mici decît ultimele.

Calea normală de studiu ar fi, deci, determinarea şi a unor aptitudini electrodinamice şi termice ale *SAE* specifice acestor perturbaţii [12, 18]. Acordîndu-se prioritate aptitudinilor specifice dinamice, se adoptă calea verificării solicitărilor electrodinamice şi termice pentru domeniile de stabilitate dinamică ale *SAE*. Pentru aceasta, trebuie cunoscute spectrele mărimilor de stare ce redau procesele tranzitorii electromagnetice ale *SAE* [24].

1. *Spectrele mărimilor de stare aferente regimurilor tranzitorii electromagnetice ale SAE specifice perturbaţiilor scurte şi profunde de tensiune*

În lucrările [10, 11, 13, 14, 16] s-au efectuat şi analize ale tuturor modelelor elaborate pentru

Nota a III-a a apărut în Rev. Chim. **41**, nr. 3, 1990, p. 270.

Ing. GHEORGHE IJAC, ing. GHEORGHE CEPOIU şi ing. VASILE MUNCACIU, Combinatul de Îngrăşăminte Chimice „Azomureş", Tîrgu-Mureş.
Dr. ing. CĂLIN MIHĂILEANU, dr. ing. DORIN M. POTLOG şi ing. VASILE RUGINĂ, ICEMENERG – Bucureşti.
Dr. ing. MIRCEA DIACONESCU şi ing. GHEORGHE SAVITESCU, Institutul Politehnic – Iaşi. Facultatea de Electrotehnică.

efectuarea simulărilor proceselor tranzitorii provocate de perturbații, iar în [7], s-au făcut cunoscute în sinteză rezultatele acestor analize, rezultînd ca cele mai oportune pentru studiu modelele *AB*2 (AI2) pentru *SAE* cu *MAS* și SI_4, pentru *SAE* cu *MS* [7].

În lucrarea [25] s-a prezentat spectrul mărimilor de stare ale CO 300 MAS (fig. 4, 9 și 21), la un gol de tensiune. În figura 31 se prezintă spectrul curentului statoric i_s pentru patru goluri de profunzimi diferite și aceeași durată, 1,5 s, în figurile 32 și 33, spectrul mărimilor *m* (cuplu electromagnetic) și *s* (alunecarea), ce redau procesele tranzitorii electromagnetice, iar în figura 34, spectrul vitezelor unghiulare, Ω, respectiv a debitelor, furnizate de CGM 440 MAS (fig. 5, 10 și 22), la aceleași perturbații [15]. Toate mărimile de stare sînt reprezentate în unități relative, raportate la valorile nominale. Ultimul reflectă procesele tranzitorii tehnologice sau de utilizare a *SAE*, la perturbațiile menționate pe figuri.

La un *SAE* nu se poate separa procesul tranzitoriu electromagnetic de cel electromecanic, acestea fiind două aspecte ale aceluiași proces. Totuși, pentru simplificarea reprezentării, în figurile 35 și 36 se prezintă numai procesul tranzitoriu electromagnetic pentru PAI 250 MS (fig. 18 și 24) la două goluri de tensiune de aceeași durată, $t = 0{,}2$ s și $\alpha = 0{,}4$, respectiv $\alpha = 0{,}375$, situate la limita de stabilitate a *SAE*. El este reprezentat de spectrul mărimilor de stare: i_s (curentul statoric), i_e (curentul rotoric), p_{el} (puterea electromagnetică), toate în unități relative raportate la valorile lor nominale.

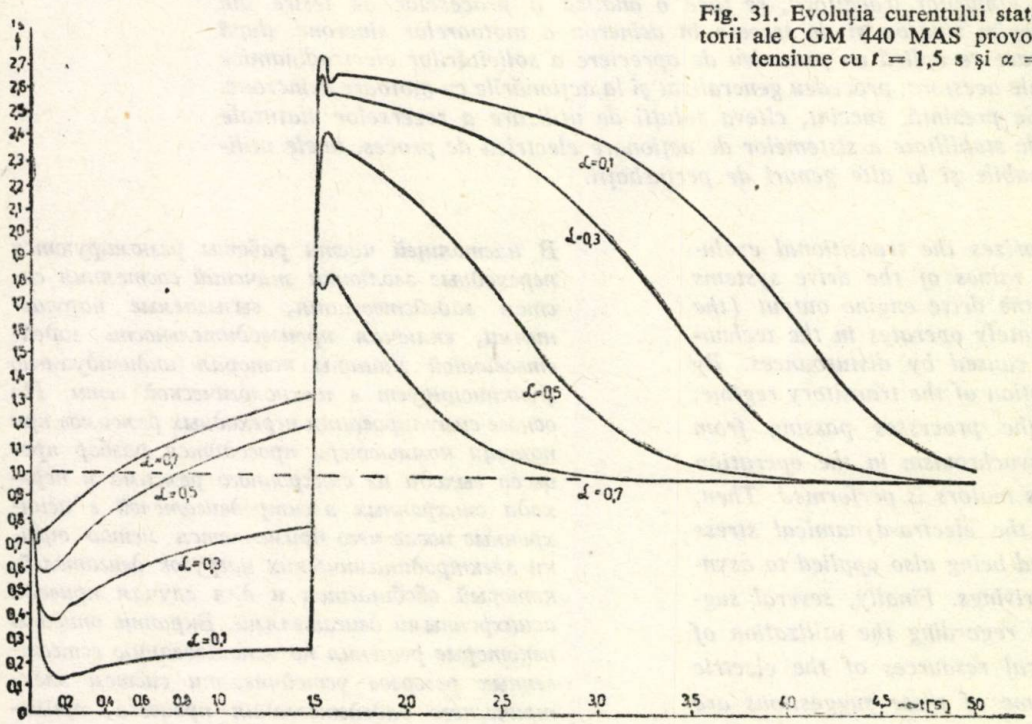


Fig. 31. Evoluția curentului statoric în procesele tranzitorii ale CGM 440 MAS provocate de patru goluri de tensiune cu $t = 1{,}5$ s și $\alpha = 0{,}1$; 0,3; 0,5; 0,7.

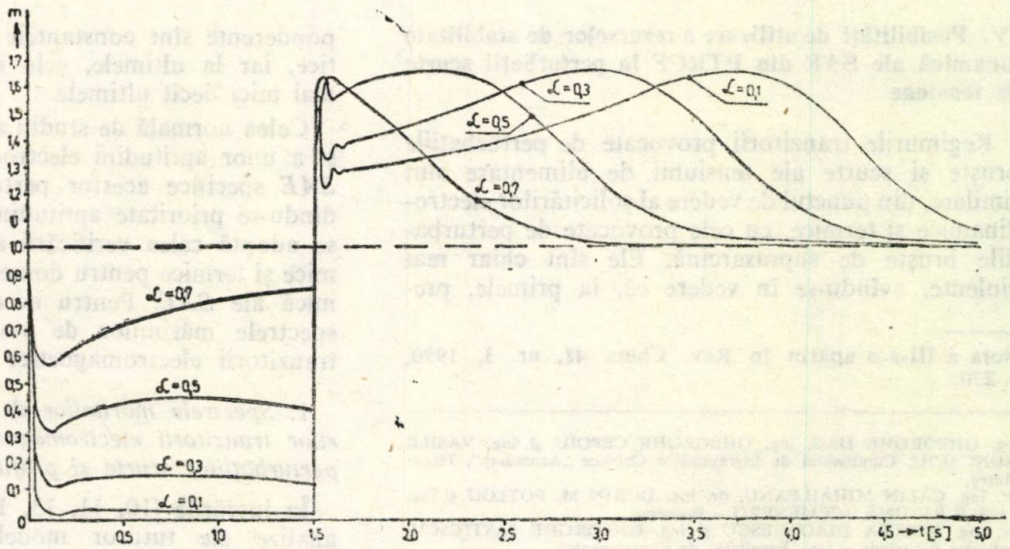


Fig. 32. Evoluția cuplului electromagnetic în procesele tranzitorii ale CGM 440 MAS provocate de patru goluri de tensiune cu $t = 1{,}5$ s și $\alpha = 0{,}1$; 0,3; 0,5 și 0,7.

În figurile 37 şi 38 se prezintă spectrul mărimilor de stare ce redau procesul tranzitoriu la un gol de aceeaşi durată, dar cu $\alpha = 0,2$, situat în zona de certă instabilitate pentru aceeaşi *SAE*. El este reprezentat şi de mărimile de stare: δ, s şi m exprimate, de asemenea, în unităţi relative.

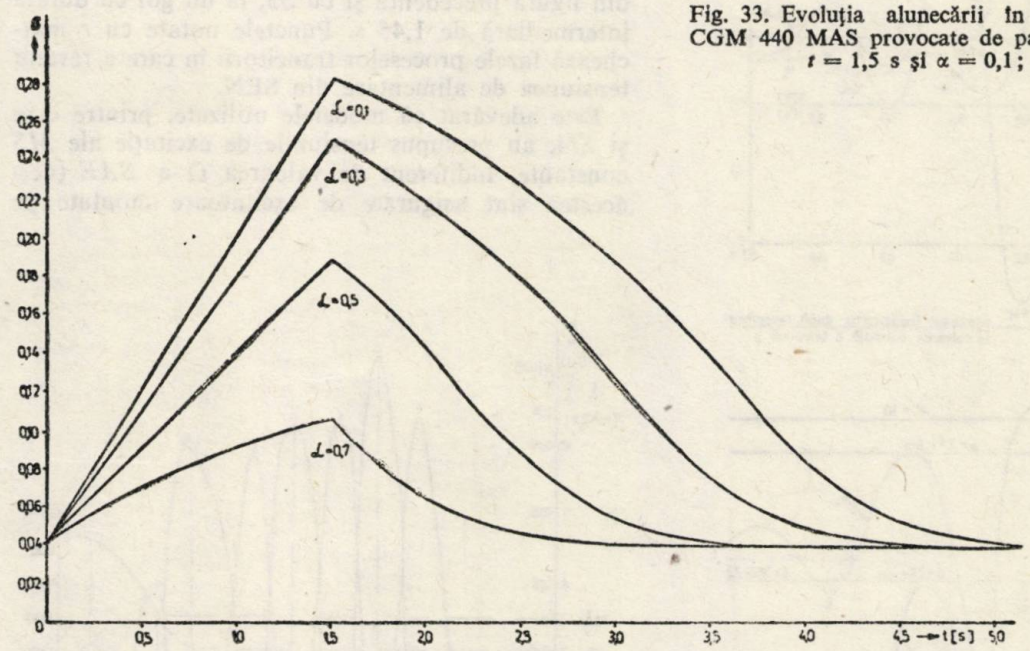
Deci, figurile 35—38 [12] reprezintă o secţiune prin mulţimea perturbaţiilor cu $t = 0,2$ s şi $\alpha = 0,4$ la $\alpha = 0,2$ şi modelează aproximativ, în succesiunea lor, procesul de ieşire violentă din sincronism, de pierdere a stabilităţii dinamice a SAE, la trecerea în timp a tensiunii reziduale de alimentare de la $\alpha = 1$ la $\alpha = 0,2$. Procesul real este probabil constituit dintr-o succesiune de faze ale secvenţelor din figurile 35 — 38.

În figurile 39—42 [12], se prezintă patru secvenţe ale spectrului mărimilor de stare ce redau procesul tranzitoriu de ieşire din sincronism la un gol cu $t = 2,0$ s şi $\alpha = 0,4$.

Spre deosebire de spectrul din figura 38, care redă procesul unei ieşiri violente din sincronism, spectrul din secvenţa I (fig. 39) redă procesul tranzitoriu de pendulări, cel din secvenţa a III-a redă procesul de ieşire lentă din sincronism, care începe de la 1,4 s. În momentul revenirii tensiunii, de la $t = 2,0$ s, rotorul *MS* a alunecat deja cu ceva mai mult de 2π faţă de cîmpul învîrtitor statoric.

Desigur, sînt demne de remarcat multiple aspecte fenomenologice ale proceselor tranzitorii furnizate de modelul utilizat, dar aici se remarcă numai faptul că la limita dintre funcţionarea stabilă în

Fig. 33. Evoluţia alunecării în procesele tranzitorii ale CGM 440 MAS provocate de patru goluri de tensiune cu $t = 1,5$ s şi $\alpha = 0,1$; 0,3; 0,5 şi 0,7.



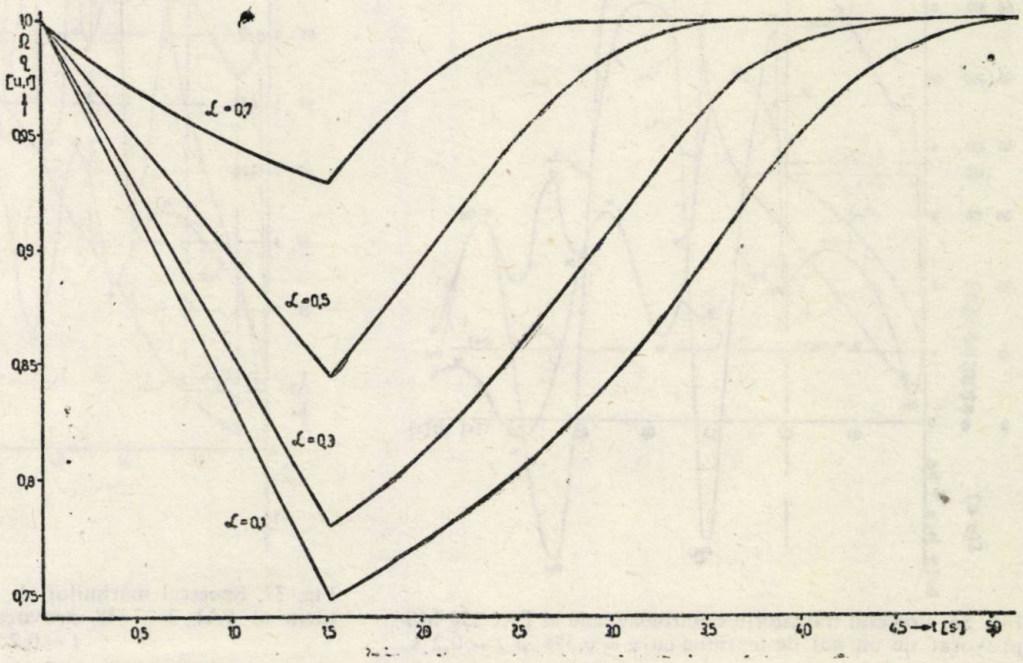


Fig. 34. Evoluţiile vitezei unghiulare şi a debitului de gaz metan în procesele tranzitorii provocate de patru goluri de tensiune cu t=-1,5 s şi $\alpha = 0,1$; 0,3; 0,5 şi 0,7.

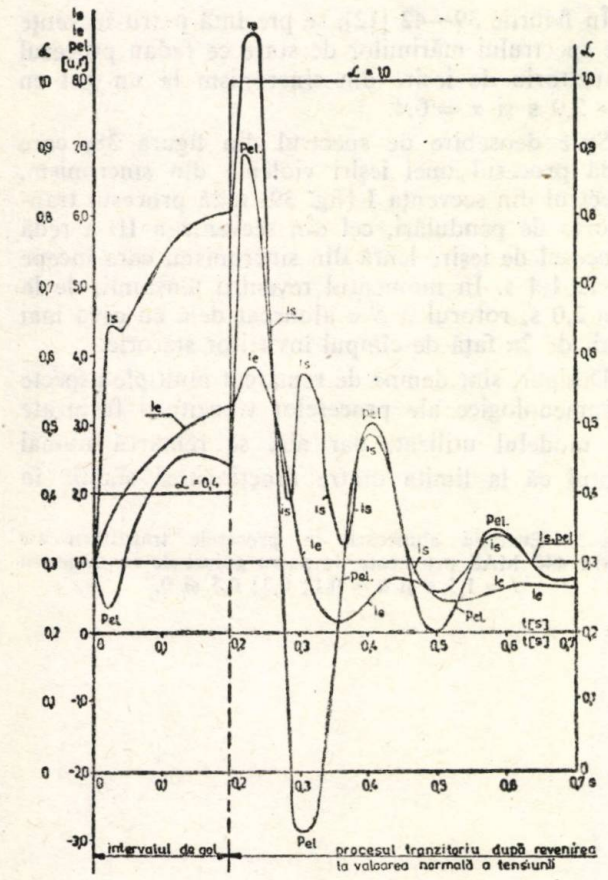


Fig. 35. Spectrul mărimilor de stare în procesul tranzitoriu electromagnetic al pompei de apă industrială — PAI 250 MS — provocat de un gol de tensiune cu $\alpha = 0{,}4$ și $t = 0{,}2$ s.

sincron și cea de ieșire certă din sincronism SAE are posibilitatea să se resincroneze, după o alunecare cu 2π, așa cum rezultă din figura 36. Asemenea fenomene s-au mai remarcat nu numai la trecerea de la o valoare α la alta, pentru aceeași durată t [26], dar și pentru același α și durate diferite [19, 25]. Acestea din urmă se prezintă în figurile 43 și 44 pentru TCA 2650 MS (fig. 4 și 13). În figura 43, cu indicii 1 s-au notat spectrele i_s și δ la un gol cu $\alpha = 0{,}4$ și $t = 0{,}9$ s; cu 2, 3 și 4 la goluri de aceeași profunzime dar cu t de 1,59, 1,78 și 1,86 s. În figura 44 evoluțiile alunecării s sînt notate cu $S1$ și $S2$ pentru primele două cazuri din figura precedentă și cu $S3$, la un gol cu durată intermediară de 1,45 s. Punctele notate cu r marchează fazele proceselor tranzitorii în care a revenit tensiunea de alimentare din SEN.

Este adevărat că modelele utilizate, printre care și *SI*4, au presupus tensiunile de excitație ale *MS* constante, indiferent de valoarea Ω a *SAE* (deși acestea sînt asigurate de excitatoare montate pe

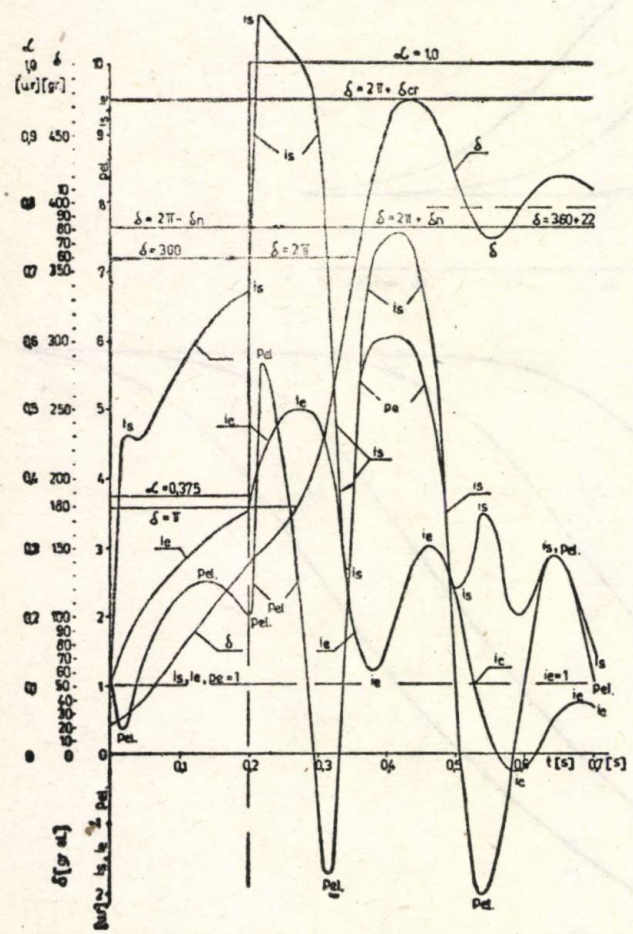


Fig. 36. Procesul tranzitoriu electromagnetic al PAI 250 MS provocat de un gol de tensiune cu $\alpha = 0{,}375$ și $t = 0{,}2$ s.

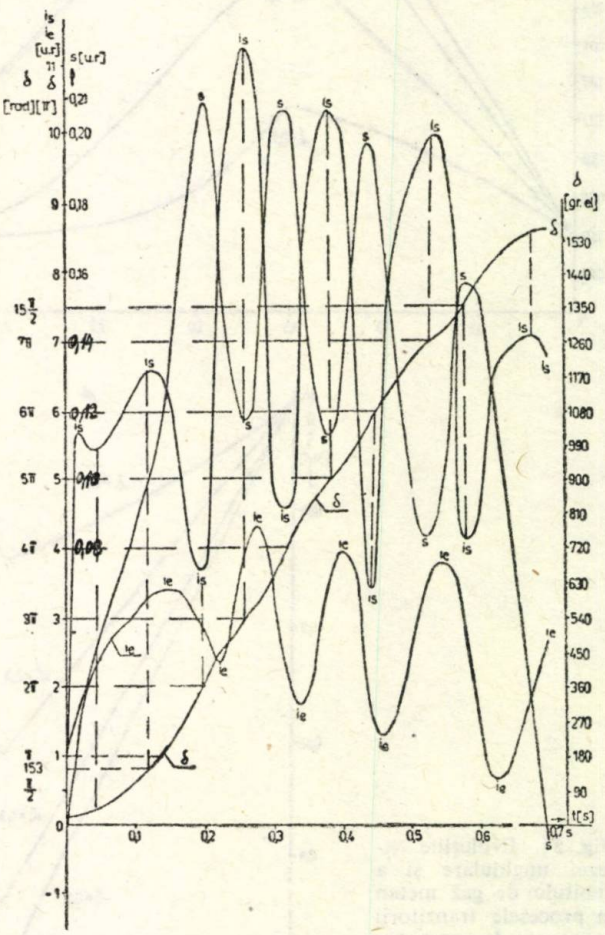


Fig. 37. Spectrul mărimilor de stare în procesul tranzitoriu al PAI 250 MS provocat de un gol cu $\alpha = 0{,}2$ și $t = 0{,}2$ s.

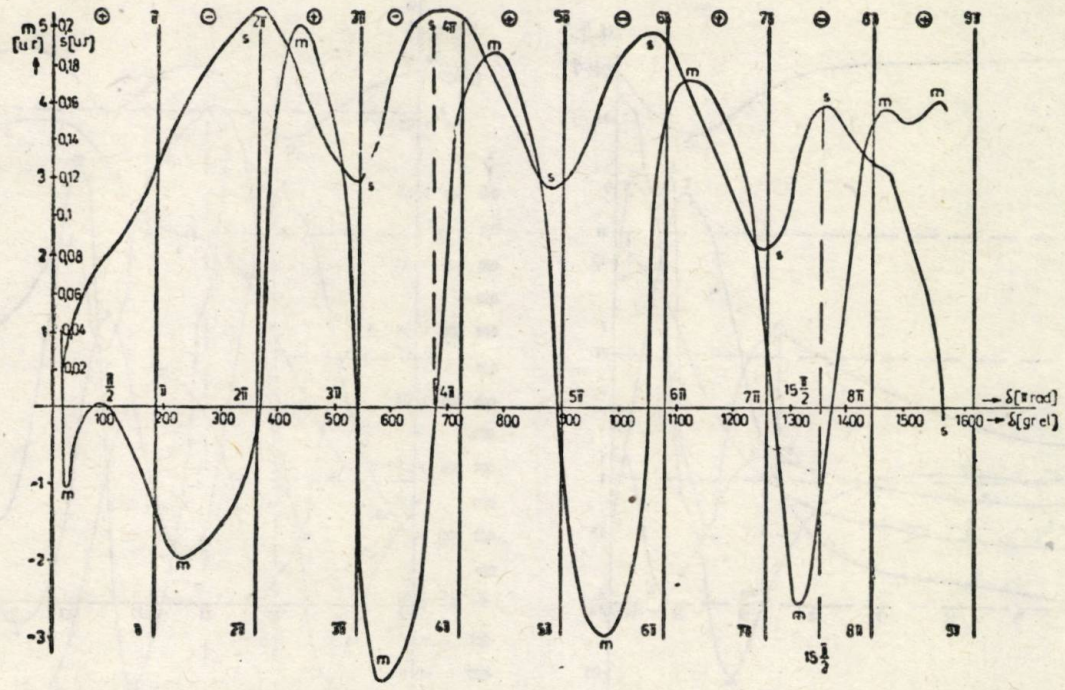


Fig. 38. Procesul tranzitoriu electromecanic al PAI 250 MS provocat de golul cu $\alpha = 0{,}2$ şi $t = 0{,}2$ s.

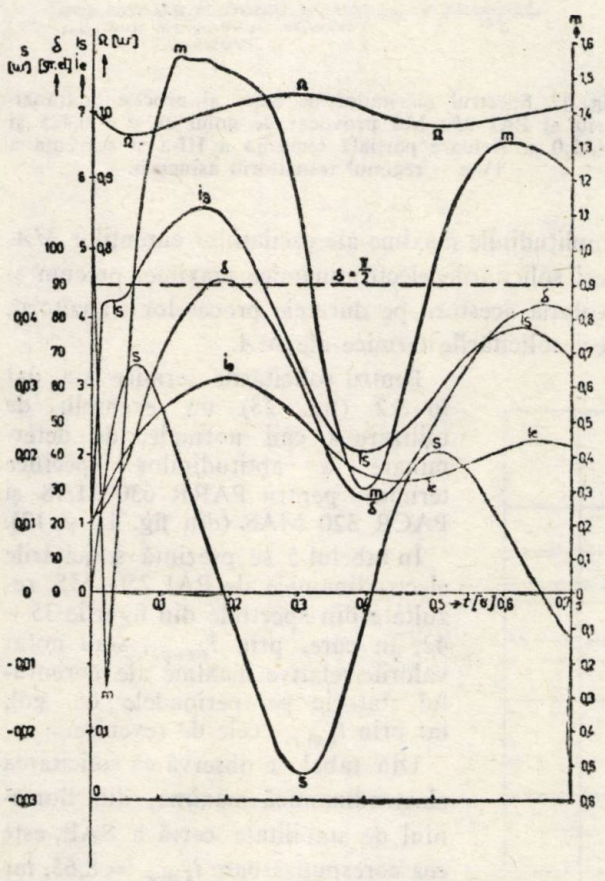


Fig. 39. Spectrul mărimilor de stare al procesului tranzitoriu al PAI 250 MS provocat de un gol cu $\alpha = 0{,}425$ şi $t = 2{,}0$ s. Secvenţa I — regimul de pendulări.

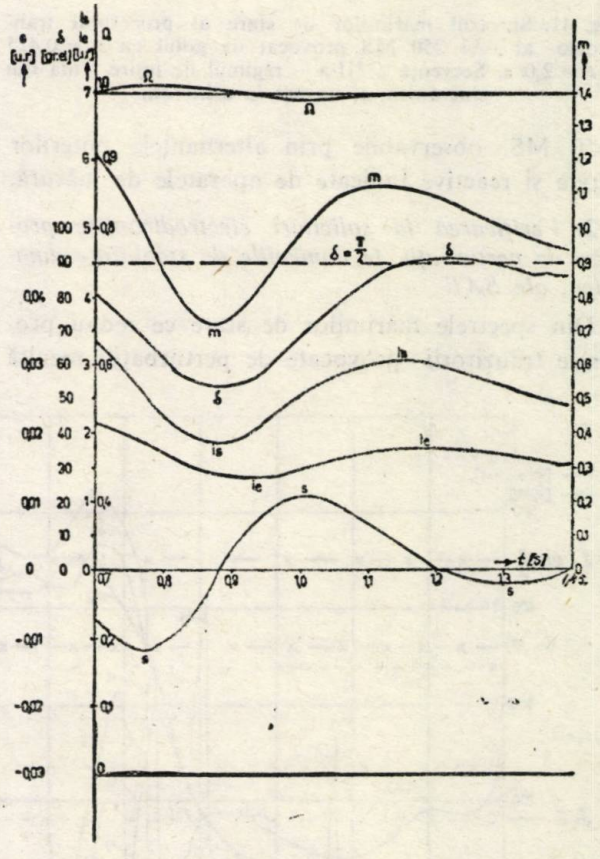


Fig. 40. Spectrul mărimilor de stare al procesului tranzitoriu al PAI 250 MS provocat de golul cu $\alpha = 0{,}425$ şi $t = 2{,}0$ s. Secvenţa a II-a — amortizarea pendulărilor.

ax comun cu *MS*), totuşi Ω a oscilat în limite foarte strînse, alunecarea absolută între rotor şi cîmpul statoric a fost de numai o pereche de poli (2π), deci *MS* era practic în sincronism şi, în consecinţă, componenta continuă a tensiunii rotorice a rămas practic constantă, aşa cum s-a presupus în modelări. Practica exploatării a confirmat aceste resincronizări după „rostogoliri" tocmai la TCA

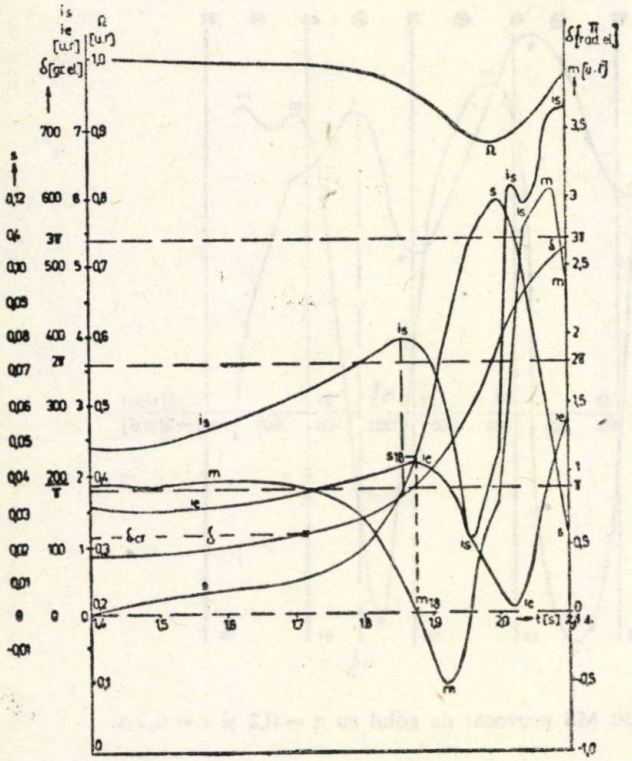


Fig. 41. Spectrul mărimilor de stare al procesului tranzitoriu al PAI 250 MS provocat de golul cu $\alpha = 0{,}425$ şi $t = 2{,}0$ s. Secvenţa a III-a — regimul de ieşire lentă din sincronism şi trecere în asincron.

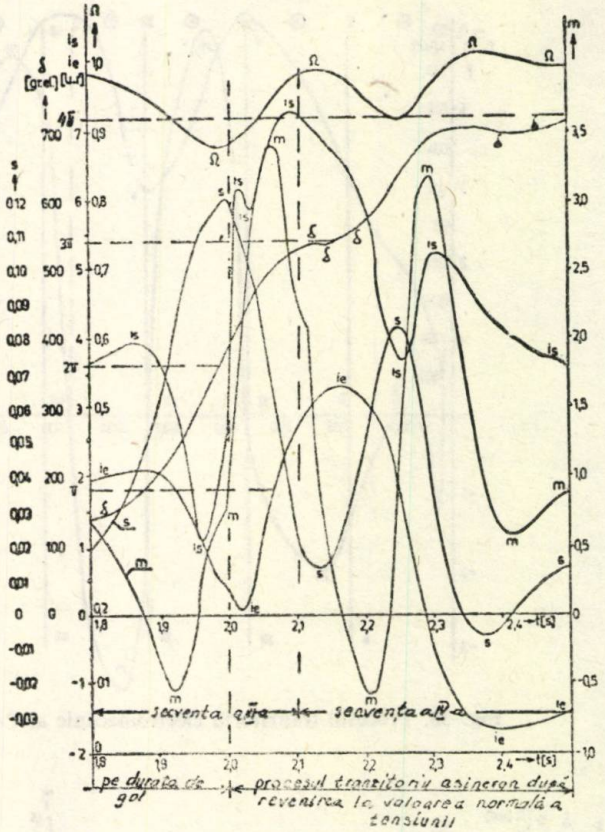


Fig. 42. Spectrul mărimilor de stare al procesului tranzitoriu al PAI 250 MS provocat de golul cu $\alpha = 0{,}425$ şi $t = 2{,}0$ s. Reluare parţială secvenţa a III-a şi secvenţa a IV-a — regimul tranzitoriu asincron.

2650 MS, observabile prin alternanţele puterilor active şi reactive indicate de aparatele de măsură.

2. *Verificarea la solicitări electrodinamice produse de perturbaţii, în domeniile de stabilitate dinamică, ale SAE*

Din spectrele mărimilor de stare ce redau procesele tranzitorii provocate de perturbaţii, rezultă amplitudinile maxime ale oscilaţiilor curenţilor *MA*, deci solicitările electrodinamice maxime, precum şi evoluţia acestora pe duratele proceselor tranzitorii, deci solicitările termice ale *MA*.

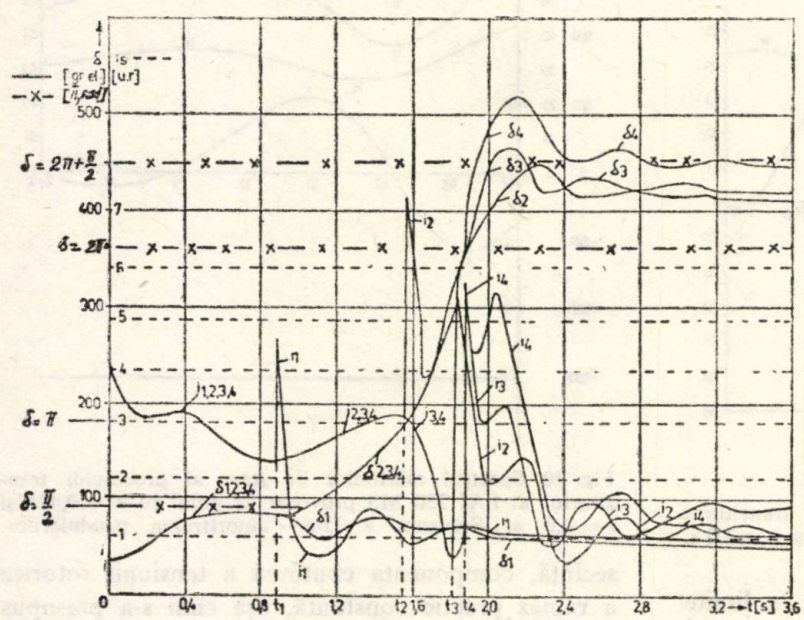


Fig. 43. Evoluţiile mărimilor de stare în procesele tranzitorii ale TCA 2650 MS provocate de patru goluri de tensiune cu $\alpha = 0{,}4$ şi $t_1 = 0{,}9$ s; $t_2 = 1{,}59$ s; $t_3 = 1{,}78$ s şi $t_4 = 1{,}86$ s.

Pentru solicitările termice s-a dat în 3.2. (fig. 28) un exemplu de utilizare a căii normale, de determinare a aptitudinilor specifice termice pentru PARR 630 MAS şi PACR 320 MAS (din fig. 11 şi 12).

În tabelul 5 se prezintă solicitările electrodinamice ale PAI 250 MS rezultate din spectrele din figurile 35—42, în care, prin $i_{s.m.g.}$, s-au notat valorile relative maxime ale curentului statoric pe perioadele de gol, iar prin $i_{s.m.r.}$, cele de revenire.

Din tabel se observă că solicitarea electrodinamică maximă, din domeniul de stabilitate certă a SAE, este cea corespunzătoare $i_{s.m.r.} = 8{,}65$, iar cea de la limita de stabilitate cu admiterea „rostogolirilor" este cea corespunzătoare $i_{s.m.r.} = 10{,}7$. Celelalte valori reflectă solicitările electrodinamice maxime din domeniul de certă instabilitate dinamică.

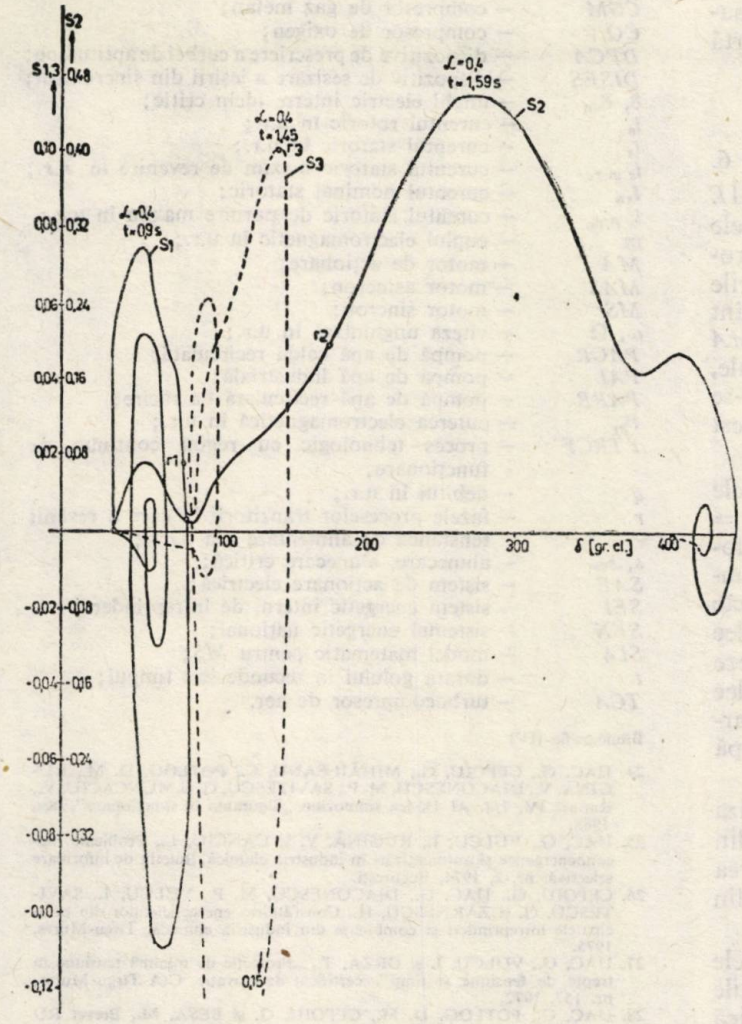


Fig. 44. Evoluţiile $s = f(\delta)$ în procesele tranzitorii ale compresorului de aer — TCA 2650 MS — provocate de golurile de tensiune cu $\alpha = 0{,}4$ şi $t_1 = 0{,}9$ s; $t_2 = 1{,}59$ s şi $t_3 = 1{,}45$ s.

Tabelul 5

t	0,2			2,0	
α	0,4	0,375	0,2	0,425	0,35
$i_{s.m.g.}$	6,1	6,75	6,6	5,8	7,9
$i_{s.m.r.}$	8,65	10,7	11,3	7,3	9,2

După acest procedeu de sintetizare, în tabelul 6 se prezintă solicitările electrodinamice maxime, comparativ cu cele de la porniri, pentru o parte din *SAE* ale procesului de la 1.2.1., în care s-au notat şi curenţii nominali statornici, I_{sn} şi valorile relative maxime ale curenţilor supratranzitorii de la porniri, $i_{s.p.m.}$ (rezultate prin oscilografiere), precum şi golurile la care au rezultat $i_{s.m.r.}$.

Rezultă că la perturbaţiile de la aceste goluri, probabil cele mai grave, solicitările electrodinamice sînt de K ori mai mari decît la porniri, unde:

$$K = \frac{i_{s.m.r.}}{i_{s.p.m.}}$$

Valorile coeficientului K sînt, de asemenea, consemnate în tabel. Valorile mari ale acestuia, pentru PACR 320 MAS şi PARR 630 MAŞ, în comparaţie cu celelalte *SAE* cu *MAS* şi chiar cu *MS*, se explică prin adiţionarea la reactanţele lor de scurtcircuit, la pornirea primelor, a rezistenţelor reostatelor de pornire; la apariţia golurilor acestea sînt, însă (scurtcircuitate), (scoase din circuitele rotorice).

3. Posibilităţi de utilizare a rezervelor de stabilitate dinamică ale SAE din PTRCF la perturbaţii scurte de tensiune

Din cele prezentate mai înainte rezultă:

3.1. Adoptarea unor protecţii de minimă tensiune specifice pentru *SAE* ale *PTRCF*, reglate ori după *CAS* sau *CAG* a *SAE*, ori după *CAG* a *PTRCF* care le utilizează, ori după *CAG* a fazelor tehnologice care înglobează o parte din grupul de *SAE* al procesului, parte constituită şi pe principiul alimentării *SAE* de pe aceeaşi secţie de bare de distribuţie [27, 28]. Aplicarea pentru aceasta a unor relee special concepute şi realizate [29] sau a altor dispozitive de prescriere a curbei de aptitudine *(DPCA)* realizate, de asemenea, cu componente şi circuite statice electronice [30] sau cu traductoare de tensiune alternativă [30—32].

3.2. Adoptarea unor protecţii termice la suprasarcini şi supracurenţi la subtensiuni de alimentare sau la blocare rotor îmbunătăţite, după cerinţele mediului de lucru al *SAE* (cu sau fără pericol de explozie) sau reglate după *CAS* termice — determinate din comparaţia cu căldura dezvoltată în *MA* la pornire [33].

3.3. Adoptarea unor reglaje pentru protecţia maximală instantanee de curent la scurtcircuit (cu excepţia *SAE* din medii cu pericol de explozie) la niveluri superioare de K ori faţă de cele deduse din $i_{s.p.m.}$.

Conform literaturii [34], această protecţie se reglează la:

$$i_{pr.sc} = K_{sch} \cdot K_{sig} \cdot i_{s.p.m.}$$

Tabelul 6

SAE / i, α, t, k	I_n, A	$i_{s.p.m.}$	$i_{s.m.r.}$	Caract. goluri α	Caract. goluri t, s	k
TCO 800 MS	89,5	3,92	6,75	0,4	0,5	1,72
CO 300 MAS	40,8	5,97	3,10	0,1	0,7	0,52
CGM 440 MAS	63,0	4,13	2,72	0,1	1,5	0,66
CNS 1150 MS	132,0	5,20	4,24	0,45	0,5	0,815
PAI 250 MS	29,0	6,00	8,65	0,4	0,2	1,44
PACR 320 MAS	41,2	2,50	7,05	0,1	0,5	2,82
PARR 630 MAS	74,0	1,94	6,60	0,1	0,5	3,4

ar pentru utilizarea rezervelor de stabilitate dinamică ale *SAE* din *PTRCF* la perturbaţii de scurtă durată se reglează la:

$$i_{pr.sc} = K_{sch} \cdot K_{sig} \cdot K \cdot i_{s.p.m.}$$

unde K are valorile supraunitare din tabelul 6.

Soluţia necesită prudenţă nu numai pentru *SAE* din medii cu pericol de explozie, dar şi pentru cele din medii normale, deoarece desensibilizează protecţiile *MA* la scurtcircuite reale în înfăşurările acestora, cu atît mai mult cu cît aceste defecte sînt localizate mai aproape de neutrul lor. La *MA* dotate şi cu protecţii diferenţiale longitudinale, această prudenţă nu mai este necesară, avîndu-se în vedere că protecţia maximală devine în acest caz o protecţie de rezervă.

3.4. După cum rezultă din tabelul 6, în unele cazuri de ieşire din sincronism ($\alpha = 0{,}425$; $t = 2{,}0$ s), $i_{s.m.r.} < i_{s.m.r.}$ de la perturbaţiile din domeniul de stabilitate ($\alpha = 0{,}4$; $t = 0{,}2$ s). Se impune, deci, adoptarea unor protecţii speciale directe împotriva instabilităţii dinamice, realizate cu relee sau traductoare de alunecare [35, 32], sau viteze de rotaţie, pentru *SAE* cu *MAS*, respectiv cu relee sau traductoare de unghi electric intern (de sarcină) [36, 32], pentru *SAE* cu *MS*, reglate după s_{cr}, respectiv δ_{cr}.

Cu aceste relee sau traductoare se pot realiza dispozitive mai complexe de sesizare a ieşirii din sincronism (DISES), care comandă fie trecerea voită în asincron a *MS*, fie deconectarea sa din reţeaua *SEI* [37].

3.5. Fie în domeniile de stabilitate, fie în cele de instabilitate dinamică, pînă la urmă stabilităţile termică şi electrodinamică a *MA* şi cea mecanică a *SAE* sînt determinante în siguranţa (securitatea) în funcţionare a *SAE*. Adoptarea unor protecţii termice directe, de control direct al temperaturii înfăşurărilor *MA*, se impune în toate cazurile de perturbaţii. Acestea au început să se aplice în ultima perioadă la lagărele *SAE*, nu, însă, şi la înfăşurări, deşi soluţii există [32].

Notaţii şi prescurtări utilizate

α — tensiunea reziduală directă a golului;
AB 2 (*AI* 2) — modelul matematic pentru *MAS*;
CAG — curba de aptitudine globală;
CAS — curba de aptitudine specifică;
CGM — compresor de gaz metan;
CO — compresor de oxigen;
DPCA — dispozitive de prescriere a curbei de aptitudine;
DISES — dispozitiv de sesizare a ieşirii din sincronism;
δ, δ_{cr} — unghi electric intern, idem critic;
i_e — curentul rotoric în u.r.;
i_s — curentul statoric în u.r.;
$i_{s.m.r.}$ — curentul statoric maxim de revenire în *u.r.*;
I_{sn} — curentul nominal statoric;
$i_{s.p.m.}$ — curentul statoric de pornire maxim în *u.r.*;
m — cuplul electromagnetic în u.r.;
MA — motor de acţionare;
MAS — motor asincron;
MS — motor sincron;
ω, Ω — viteza unghiulară în u.r.;
PACR — pompă de apă caldă recirculată;
PAI — pompă de apă industrială;
PARR — pompă de apă recirculată de răcire;
P_{e1} — puterea electromagnetică în u.r.;
PTRCF — proces tehnologic cu regim continuu de funcţionare;
q — debitul în u.r.;
r — fazele proceselor tranzitorii în care a revenit tensiunea de alimentare din *SEN*;
s, s_{cr} — alunecare, alunecare critică;
SAE — sistem de acţionare electrică;
SEI — sistem energetic intern, de întreprindere;
SEN — sistemul energetic naţional;
SI 4 — model matematic pentru *MS*;
t — durata golului în secunde sau timpul;
TCA — turbocompresor de aer.

Bibliografie (IV)

24. IJAC, G., CEPOIU, G., MIHĂILEANU, C., POTLOG, D. M., RUGINĂ, V., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G. şi MUNCACIU, V., Raport IV, 7/4. Al IX-lea simpozion „Siguranţa în funcţionare", Iaşi, 1988.
25. IJAC, G., VULCU, I., RUGINĂ, V. şi CANCIU, L., Probleme mecanoenergetice şi automatizări în industria chimică. Buletin de informare selectivă, nr. 2, 1974, Bucureşti.
26. CEPOIU, G., IJAC, G., DIACONESCU, M. P., VULCU, I., SAVITESCU, G. şi ZĂRNESCU, H., Consfătuirea energeticienilor din principalele întreprinderi şi combinate din industria chimică, Tîrgu-Mureş, 1975.
27. IJAC, G., VULCU, I. şi ORZA, T., „Protecţie de minimă tensiune în trepte de tensiune şi timp", certificat de inovaţie, CIA Tîrgu-Mureş, nr. 157, 1972.
28. IJAC, G., POTLOG, D. M., CEPOIU, G. şi BEŞA, M., Brevet RO nr. 59142, 1974.
29. MIHĂILEANU, C., MARTAC, D. şi ZALMAN, M., Brevet RO nr. 65358, 1975.
30. BOŢAN, N. V., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G., BALABAN, E., CABA, S. A. şi TIŢARIU, I., „Instalaţie pentru menţinerea în funcţiune a motoarelor sincrone la variaţii şi întreruperi scurte ale tensiunii de alimentare" (carte tehnică), Institutul Politehnic, Iaşi, 1973.
31. DIACONESCU, M. P. şi SAVITESCU, G., Brevet RO nr. 66723. 1976.
32. DIACONESCU, M. P., „Studii privind determinarea principalilor parametri ai sistemelor de acţionare electrică", Teza de doctorat, Institutul Politehnic, Iaşi, 1974.
33. IJAC, G., BEŞA, M., DIMA, A., BORENSTEIN, S. şi SZENES, I., Certificat de inovaţie, CIA Tîrgu-Mureş, nr. 169, 1972.
34. CĂLIN, S. şi MARCU, S., „Protecţii prin relee ale sistemelor electrice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965.
35. SAVITESCU, G. şi DIACONESCU, M. P., Brevet RO, nr. 66184, 1976.
36. DIACONESCU, M. P. şi SAVITESCU, G., Brevet RO, nr. 66728, 1976.
37. IJAC, G., MIHĂILEANU, C., DIACONESCU, M. P., SAVITESCU, G. şi POTLOG, D. M., Brevet RO, nr. 71664, 1978.

Intrat în redacţie: 22.III.1989

ALECSANDRU PAVEL
MAXIMILIAN KULIN
PAUL ŞTEFĂNESCU

EXAPULMAG—aparate portative pentru examinarea nedistructivă cu pulberi magnetice a oţelurilor şi sudurilor

C.Z.: 620.1769.69.14

Se prezintă caracteristicile tehnice principale pentru trei aparate distincte, din generaţia aparatelor portative EXAPULMAG, de concepţie şi construcţie românească, privind examinarea nedistructivă PM a oţelurilor şi sudurilor.

The main technical characteristics for three different devices, belonging to the EXAPULMAG generation of portables of Romanian design and construction for the PM non-destructive examination of steels and welds are presented.

Даются основные технические характеристики трех разных аппаратов поколения портативных аппаратов EXAPULMAG для неразрушительного обследования магнитными порошками сталей и сварных швов, румынской концепции и конструкции.

Examinarea cu pulberi magnetice (PM) este o metodă nedistructivă care se aplică numai la materialele feromagnetice şi permite punerea în evidenţă a discontinuităţilor (defectelor) deschise la suprafaţa supusă examinării. De altfel, defectoscopia magnetică face parte dintre cele mai vechi metode fizice nedistructive de examinare, control şi verificare a materialelor, debutînd în 1868 cu busola magnetică, folosită ca instrument pentru indicarea defectelor şi ajungînd în zilele noastre la procedee moderne, sofisticate, de magnetizare. Astăzi, în toate ţările avansate industrial, examinarea cu pulberi magnetice deţine o pondere însemnată printre metodele nedistructive de examinare a oţelurilor feromagnetice.

În cadrul preocupărilor naţionale de eliminare a importului şi de realizare a unor aparate capabile să sporească siguranţa în exploatare a utilajelor tehnologice, la Institutul de Petrol şi Gaze (I.P.G) din Ploieşti au fost concepute aparatele din generaţia „EXAPULMAG" şi au fost confecţionate două asemenea aparate: EXAPULMAG-01 şi EXAPULMAG-02. Denumirea lor provine din abrevierea cuvintelor „EXAminare cu PULberi MAGnetice". Seria fabricării acestor aparate a fost continuată de către Întreprinderea de Prototipuri şi Elemente de Automatizare (I.P.E.A.) — Ploieşti cu varianta EXAPULMAG-03.

Aparatul EXAPULMAG-01 (Brevet RO nr. 95 591) este prevăzut cu comandă electronică, capabilă să realizeze variaţia continuă a intensităţii curentului electric prin bobinele jugului magnetic şi, respectiv, a fluxului magnetic din piesa controlată. Totodată, se asigură menţinerea automată a duratei de funcţionare, aleasă în prealabil, precum şi protecţia electronică la suprasolicitare.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, ing. MAXIMILIAN KULIN şi ing. PAUL ŞTEFĂNESCU — Institutul de Petrol şi Gaze Ploieşti. Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie.

Pentru a evita supramagnetizarea sau submagnetizarea, fapt care ar duce la punerea în evidenţă a unor „defecte" inexistente sau, dimpotrivă, la nedepistarea defectelor fine, aparatul are posibilitatea magnetizării corespunzătoare cotului de saturaţie al buclei de histerezis a oţelului feromagnetic supus controlului (fig. 1).

La materialele *paramagnetice*, susceptibilitatea magnetică x_m este o constantă (pentru o anumită temperatură), ceea ce face ca, într-o reprezentare grafică, dependenţa dintre magnetizaţia M, respectiv, inducţia magnetică B, pe de o parte şi intensitatea cîmpului magnetic H, pe de altă parte, să fie liniară (o dreaptă). La materialele *feromagnetice*, însă, dependenţa respectivă se prezintă în forma cunoscută sub denumirea de curbă sau buclă de histerezis magnetic, în figura 1 ilustrîndu-se curba de histerezis magnetic corespunzătoare tuturor materialelor feromagnetice.

Din punctul de vedere al controlului magnetic nedistructiv, materialele feromagnetice pot fi mai mult sau mai puţin uşor magnetizate şi, ca atare, pot avea bucle de histerezis *înguste* (cu suprafaţă mică) sau *late* (cu suprafaţă mare). Evident, aria suprafeţei formate de către bucla de histerezis este strict corelată cu energia care se pierde sub formă de căldură.

În condiţiile aparatului EXAPULMAG-01, determinarea curentului electric de conducţie, care străbate bobinele jugului magnetic în timpul funcţionării, poate fi asigurată pornind de la expresiile fluxului magnetic fascicular şi anume:

$$\Phi_f = B\,A = \frac{N\,I}{R_m}\,,\ [\mathrm{Wb}], \qquad (1)$$

în care:

B este inducţia magnetică din circuitul magnetic, T;
A — aria secţiunii transversale a circuitului magnetic, m^2;

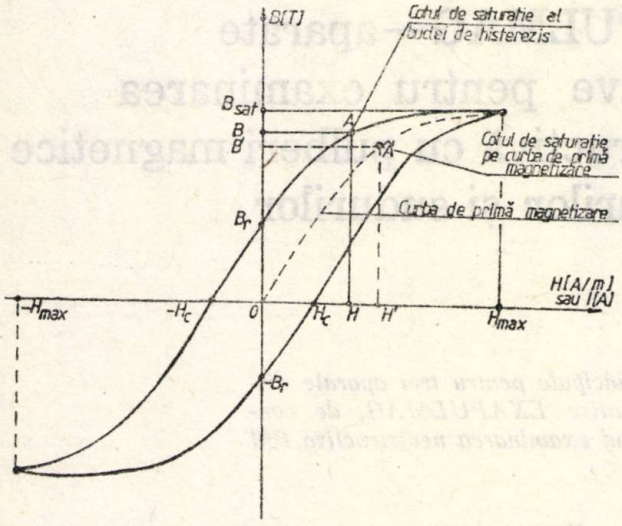


Fig. 1. Curba de histerezis magnetic.

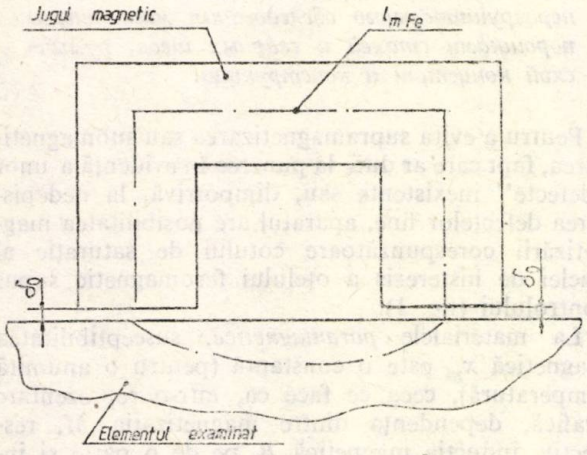


Fig. 2. Circuitul magnetic, realizat de către jugul magnetic şi elementul examinat.

N — numărul de spire al bobinei;

I — intensitatea curentului electric de conducţie prin bobină, A;

R_m — rezistenţa magnetică (reluctanţa) circuitului magnetic, A/Wb,

formula de calcul pentru R_m fiind:

$$R_m = \frac{l_{m\,Fe}}{\mu_{Fe}\,A} + \frac{l_0}{\mu_0\,A} = \frac{l}{\mu_0\,A}\left(\frac{l_{m\,Fe}}{\mu_{r\,Fe}} + l_0\right), \left[\frac{A}{Wb}\right], \quad (2)$$

în care:

l_{mFe} este lungimea medie prin fier a circuitului magnetic, m (fig. 2);

$l_0 = 2\,\delta_0$ — lungimea medie prin aer a circuitului magnetic, m (fig. 2);

δ_0 — intrefierul, m;

μ_{Fe} — permeabilitatea magnetică absolută a fierului, H/m;

$\mu_0 = 4\cdot\pi\cdot10^{-7}$ — permeabilitatea magnetică în vid, H/m;

μ_{rFe} — permeabilitatea magnetică relativă a fierului.

Substituind (2) în (1), se obţine intensitatea curentului electric de conducţie prin bobinajul jugului magnetic, respectiv:

$$I = B\,\frac{\dfrac{l_{m\,Fe}}{\mu_{r\,Fe}} + l_0}{4\cdot\pi\cdot10^{-7}N}, \text{ [A]}, \quad (3)$$

sau:

$$I = \frac{R_m\,BA}{N}, \text{ [A]}. \quad (4)$$

Pentru circuitul magnetic realizat numai din materialul magnetic, se pot scrie expresiile:

$$I = \frac{l_{m\,Fe}B}{\mu\,N}, \text{ [A]}; \quad (5)$$

$$B = \mu\,H, \text{ [T]}, \quad (6)$$

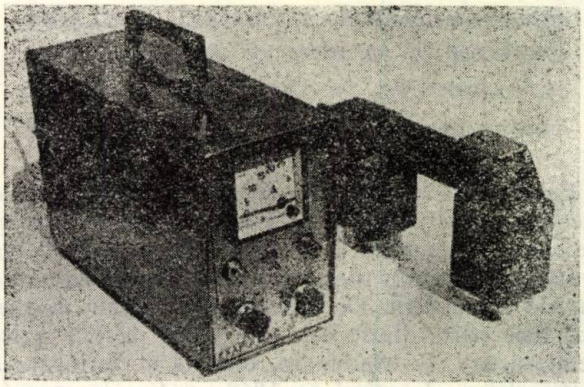


Fig. 3. Aparatul EXAPULMAG-01.

Fig. 4. Aparatul EXAPULMAG-02.

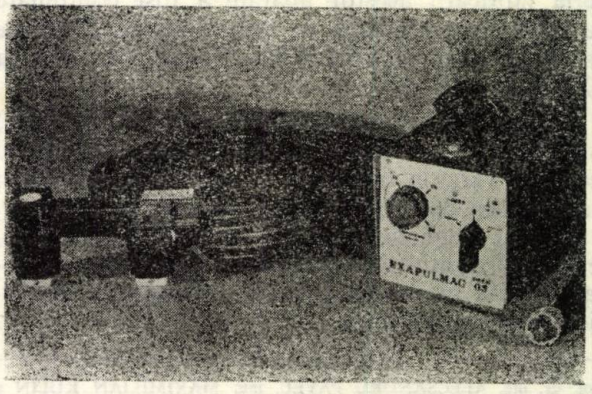


Fig. 5. Aparatul EXAPULMAG-03.

Tabelul 1

TABELUL COMPARATIV AL CARACTERISTICILOR TEHNICE

Nr. crt.	Denumirea aparatului	Firma, țara	Caracteristicile tehnice						Observații
			F, N	H sau B	M_j, kg	M_t, kg	Distanța între poli	U, V	
1	Aparat cu magnet permanent	Helling, R.F.G.	—	—	—	—	—	—	F are o valoare mai mică de 25 N
2	HAM 5	Helling, R.F.G.	70	50...110 Oe	3,4	15	165	220/110	F și M_j nu sînt menționate în prospecte, ele fiind determinate experimental
3	UM 1	Helling, R.F.G.	100	—	4,3	—	—	220/42	
4	UM 7	Helling, R.F.G.	100	—	4,3	—	—	220	
5	BEAD-MAGNA B-11	Helling, R.F.G.	—	200 Oe	4,8	—	—	380	Jugul magnetic este cu patru poli
6	Y-6	Magnaflux, Anglia	180	400... 7 000 Gs	3,5	—	0...50	—	B a fost determinat cu polii în contact
7	EXAPULMAG-01	I.P.G. Ploiești, România	590	10 880 Gs 103 Oe	4,5	19,5	170	220/42	—
8	EXAPULMAG-02	I.P.G. Ploiești, România	70/130	10 880 Gs 103 Oe	2,3	9,3	142	220/24/16	—
9	EXAPULMAG-03	I.P.E.A. Ploiești, România	25/45	—	2,3	13	142	220/24/16	F este asigurat la cererea beneficiarului

Notații: F — forța de ridicare a jugului magnetic, N; M_j — masa jugului magnetic, kg; M_t — masa totală a trusei, kg; U — tensiunea de lucru, V H — intensitatea cîmpului magnetic, Oe; B — inducția magnetică, Gs.

rezultînd:

$$I = \frac{l_{m\,Fe} H}{N} = kH. \qquad (7)$$

Prin urmare, pe abscisa curbei de histerezis magnetic (fig. 1) se poate citi, direct, curentul (I) care trebuie să circule prin bobinele jugului magnetic.

Observații. 1. Mărimea $k = l_{m\,Fe}/N$ este o caracteristică a fiecărui jug magnetic în parte. 2. Permeabilitatea $\mu = B/H$ = const. caracterizează materialul magnetic numai pînă la cotul de saturație (punctul A' pe curba de primă magnetizare a oțelului examinat, fig. 1). Pentru valori mai mari ale lui H, întrucît curba de histerezis devine neliniară, permeabilitatea magnetică $\mu = B/H$ se atenuează, tinzînd către valoarea minimă $\mu_{min} = B_{sa'}/H_{max}$. 3. Din analiza dependențelor (5)—(7) rezultă că, pentru un B necesar, I depinde de natura materialului (μ), de forma și dimensiunile circuitului magnetic ($l_{m\,Fe}$ și l_0 sau δ_0) și, de asemenea, de numărul spirelor bobinajului (N).

Aparatul EXAPULMAG-01, prezentat în figura 3, permite examinarea nedistructivă cu pulberi magnetice, în condiții optime, a unei game sortimentale foarte largi de oțeluri, utilizate în industria constructoare de mașini.

Aparatul EXAPULMAG-02 (fig. 4) constituie o variantă constructiv simplificată a apartului EXAPULMAG-01. Realizat și omologat la Institutul de Petrol și Gaze Ploiești, aparatul EXAPULMAG-02 are avantajul de a fi foarte ușor și comod în exploatare, însă, spre deosebire de EXAPULMAG-01, variația cîmpului magnetic din elementul supus controlului nu mai poate fi realizată în mod continuu, ci *în două trepte.*

Sub aspectul automatizării, aparatul este prevăzut numai cu blocul de temporizare, care asigură păstrarea unui regim de lucru constant pe parcursul lucrării, prin repetarea precisă, ori de cîte ori este nevoie, a timpului de magnetizare. Blocul respectiv de temporizare, evident, ușurează mult munca tehnicianului care efectuează controlul.

Aparatul EXAPULMAG-03 (fig. 5), preluat ca idee constructivă de la Institutul de Petrol și Gaze (I.P.G.) Ploiești, a fost proiectat și realizat ca atare în conformitate cu normele tehnice ale Întreprinderii de Prototipuri și Elemente de Automatizare (I.P.E.A.) Ploiești. Aparatul respectiv are aceleași dotări ca și cel EXAPULMAG-02.

În tabelul 1 sînt prezentate, spre comparație, caracteristicile tehnice ale aparatelor de tip EXAPULMAG și cele corespunzătoare aparatelor similare produse de firme consacrate pe plan internațional.

Intrat în redacție: 3.VII.1989

ANDREI F. DĂNEŢ
CONSTANTIN LUCA

Analiza prin injectare în flux

I. Principii şi tehnici de lucru

C.Z.: 543.2

Se face un scurt istoric al metodei de analiză prin injectare în flux. Pe baza numărului de articole apărute în literatura de specialitate se arată că această metodă cunoaşte o dezvoltare deosebită. Se prezintă principiile analizei prin injectare în flux şi cele mai importante tehnici de lucru folosite. Se scot în evidenţă avantajele fiecărei tehnici şi domeniul de aplicare.

A short presentation of the flow injection analysis is given. The great mumber of articles in literature shows that this method has developed quite a lot. The analysis by flow injection and the main working techniques are presented. The advantages of each method and its application domain are emphasized.

Дается краткий очерк истории метода анализа путем впрыскивания в поток. На основе количества появившихся в специальной литературе статей указано, что этот метод сильно развивается. Описаны принципы анализа путем впрыскивания в поток и важнейшие используемые технические приемы работы. Выявляются преимущества каждого из технических приемов и область его применения.

Automatizarea măreşte foarte mult productivitatea muncii în laboratoarele analitice, permiţînd totodată menţinerea sau ridicarea calităţii rezultatelor analitice şi eliberează personalul tehnic de numeroasé sarcini repetitive, de rutină.

Iniţial s-a introdus o mecanizare a proceselor analitice folosindu-se principiul benzii rulante (fig. 1, b). În vase adecvate se introduce proba de analizat şi apoi în succesiunea dorită toţi reactivii necesari. Mecanismul folosit este destul de complex şi viteza sa de operare nu este prea ridicată. Acest procedeu are totuşi avantajul că măreşte precizia determinărilor, fiecare operaţie fiind făcută identic de la o probă la alta.

Automatizarea propriu-zisă a determinărilor analitice a apărut, însă, numai atunci cînd transportul probelor şi amestecarea acestora cu reactivii necesari s-a făcut într-un sistem în flux continuu. Pentru ca probele succesive să nu se amestece între ele Skeggs [1] introduce segmentarea cu aer a fluxului constituit din probă şi reactivi (fig. 1, c).

Noua metodă, analiza în flux segmentat, a găsit o foarte largă răspîndire, fiind aplicată, în prezent, în numeroase domenii. Bazat pe acest principiu s-au realizat aparate de analiză automată în mai multe ţări, dintre care cel mai cunoscut este „Auto-Analyser" (Technicon Industrial Systems, Tarry-

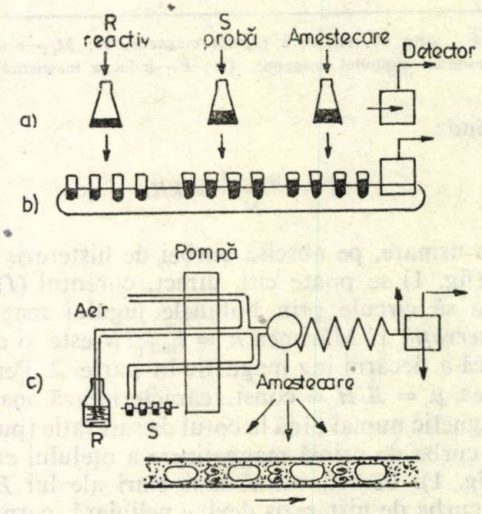


Fig. 1. Operaţii de bază la efectuarea unei analize în soluţie. *a* — manual; *b* — utilizînd principiul benzii rulante; *c* — în flux continuu segmentat cu bule de aer.

town, New York), primele modele fiind fabricate în 1957. Datorită succesului deosebit de care s-a bucurat această metodă automată de analiză, a făcut să rămînă neschimbat pentru mulţi ani principiul, după care segmentarea cu aer a fluxului este necesară pentru a preveni amestecarea probelor adiacente. Intuitiv acest concept pare corect, după cum pare necesar ca măsurătorile să se facă după o bună amestecare a soluţiilor, cînd se atinge o valoare staţionară (constantă) a semnalului măsurat

Dr. chim. ANDREI F. DĂNEŢ şi prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN LUCA
Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

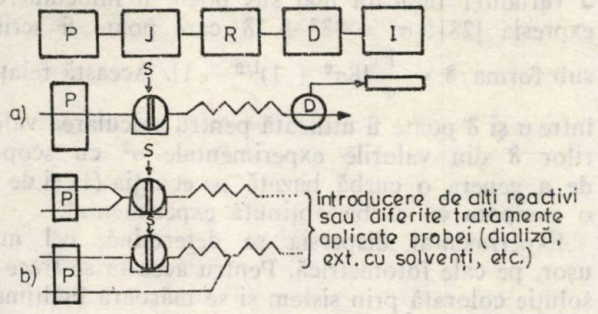


Fig. 2:

a — schema cea mai simplă a unui dispozitiv FIA; *b* — scheme ale unor dispozitive FIA folosit epentru determinări specifice (mai complexe); *P* — pompă; *J* — dispozitiv de injectare; *R* — reactiv; *D* — detector; *I* — înregistrator; *S* — probă injectată.

Diferite grupuri de cercetători au constatat însă, în anii '60 și începutul anilor '70, că pentru a se obține rezultate reproductibile nu este necesară segmentarea cu aer a fluxului, în condițiile în care se utilizează tuburi cu diametru mic și debite relativ mari de lichid [2—4]. Aceasta mai ales în cazul reacțiilor simple și rapide.

Meritul de a fi scos în evidență avantajul deosebit al folosirii unui flux nesegmentat în care se injectează probele în vederea efectuării unor determinări analitice aparține lui Ruzicka și Hansen [5]. Aceștia au formulat principiile noii tehnici pe care au denumit-o analiză prin injectare în flux, abreviat FIA, de la inițialele denumirii în limba engleză (Flow Injection Analysis) și au sesizat importanța ei pentru dezvoltarea în continuare a chimiei analitice [6].

Independent de Ruzicka și Hansen, la un mic interval de timp, Stewart și colaboratorii [7] au realizat dispozitive de analiză bazate pe același principiu al injectării în flux și au scos în evidență avantajele acestei tehnici.

Analiza prin injectare în flux, FIA, a cunoscut o dezvoltare impresionantă, de la inițierea ei numărul de articole referitoare la acest subiect crescînd practic exponențial (tabelul 1).

Tabelul 1

EVOLUȚIA NUMĂRULUI DE ARTICOLE DIN LITERATURĂ PRIVIND FIA

Anul	Numărul	Bibliografie
mai 1976	3	[8]
mai 1980	153	[9]
mai 1985	811	[8]
decembrie 1986	1415	[9]

Un număr din ce în ce mai mare de analiști din întreaga lume aplică această metodă de analiză pentru rezolvarea problemelor lor analitice datorită avantajelor ei deosebite.

La răspîndirea și dezvoltarea FIA a contribuit în măsură apreciabilă și numeroasele articole de sinteză privind acest subiect [8—20], precum și cele două monografii [6, 21].

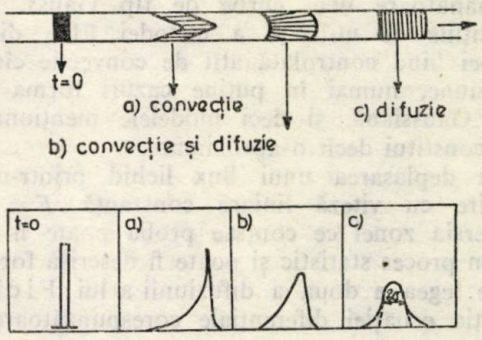


Fig. 3. Aspectul zonei dispersate în funcție de timp.

Principii

O probă lichidă de analizat este injectată sub forma unei zone bine definite într-un flux purtător care conține un reactiv și este transportată spre detector. În figura 2 se prezintă schemele unor dispozitive FIA. Injectarea se poate face cu o seringă, cu o valvă de injectare sau pe cale hidrodinamică. Proba se injectează, fie direct în fluxul ce conține reactivul (fig. 2.a), fie într-un flux purtător în care se introduc apoi unul sau mai mulți reactivi (fig. 2.b). Detectorul măsoară o proprietate fizică corelată cu natura și concentrația compusului format de specia de analizat cu reactivul (sau reactivii). Această proprietate poate fi absorbanța, fluorescența, turbiditatea, luminiscența, un potențial de electrod, un curent de difuziune etc.

În cursul transportului, de la valva de injectare la detector, are loc o dispersie a zonei care conține proba în fluxul purtător, dispersie care poate fi apreciată cel mai simplu prin coeficientul de dispersie, *D*, definit ca raportul dintre semnalul detectorului înregistrat pentru proba nediluată și semnalul corespunzător la maximul zonei ce conține proba.

Împrăștierea porțiunii de fluid care conține proba de analizat în fluxul transportor, pentru care corespunde un regim laminar de curgere este caracterizată de fenomene de convecție care dau o dispersie axială și de difuziune care determină o dispersie radială și axială. Aceste fenomene au fost tratate teoretic de către Taylor și Aris [22, 23] folosind o ecuație de difuziune-convecție pentru dispersia în tuburi cilindrice. La viteze foarte mici ale fluxului vor predomina însă fenomenele de difuziune.

În figura 3 se prezintă aspectul zonelor care transportă proba în funcție de timpul scurs de la injectare pînă la detecție.

Pentru diferite situații prezentate în figura 3 (dispersia controlată de convecție, convecție și difuziune, respectiv difuziune) s-au imaginat modele matematice pentru care s-au determinat soluții numerice [22, 24]. Pentru descrierea fenomenelor s-au folosit metode din cromatografie, sau din ingineria chimică. De regulă se folosește modelul „vaselor în serie" al lui Dankwerts [25] sau modelul dispersiei axiale a lui Levenspiel și Bischoff [26]. În toate cazurile pentru repartiția concentrațiilor în funcție de timpul de curgere rezultă o curbă

asemănătoare unei curbe de tip Gauss. Pentru condițiile de utilizare a metodei FIA, dispersia probei fiind controlată atît de convecție cît și de difuziune, numai în puține cazuri forma curbei este Gaussiană, și deci modelele menționate nu pot constitui decît o aproximare.

La deplasarea unui flux lichid printr-un tub subțire cu viteză liniară constantă $F = QL/V_r$ dispersia zonei ce conține proba poate fi privită ca un proces statistic și poate fi descrisă formal de către legea a doua a difuziunii a lui Fick [40]. Soluția ecuației diferențiale corespunzătoare este:

$$C = [2(\pi\theta\delta)]^{-1/2} \exp[-(1-\theta)^2/4\theta\delta] \quad (1)$$

unde:

$\theta = t/\overline{T}$;
$\delta = D_f/LF$ este numărul de dispersie;
D_f — coeficientul de dispersie axială;
L — lungimea reactorului;
F — viteza liniară medie a fluxului;
t — timpul;
$\overline{T}$ — timpul mediu de existență în flux ($\overline{T} = V_r/Q$);
V_r — volumul tubului;
Q — debitul fluxului de lichid.

În funcție de valoarea numărului de dispersie δ, curbele obținute pot fi simetrice cu aspect Gaussian pentru $\delta \to 0$, sau cu o asimetrie foarte pronunțată, pentru $\delta \to \infty$. Valoarea maximă a concentrației, C, corespunzătoare ecuației (1) se obține prin diferențierea acesteia cînd rezultă [28]:

$$\theta = [(\delta^2 + 1)^{1/2} + \delta]^{-1}, \quad (2)$$

ecuația (2) arată că pentru valori mici ale lui δ maximul curbei va coincide practic cu $\overline{T}$. Cu o astfel de aproximare ecuația (1) corespunde unei curbe de tip Gauss pentru care varianta $\sigma^2 = 2\delta$ și $2\sigma = 2(2\delta)^{1/2}$ în timp ce $C^{max} = [2(\pi\delta)]^{-1/2}$.

Deoarece, însă, zona injectată nu este de lățime zero și concentrație foarte mare ci are un volum bine definit, S_v și concentrație C^0, va trebui scris:

$$C^{max} = C^0 S_v / V_r 2(\pi\delta)^{1/2}, \quad (3)$$

sau:

$$D = C^0/C^{max} = 2V_r(\pi\delta)^{1/2} S_v^{-1}. \quad (4)$$

Deoarece $V_r = \pi r^2 L$ și $F = L/\overline{T}$ ecuația (4) poate fi scrisă în forma:

$$D = 2\pi^{3/2} r^2 D_f^{1/2} \overline{T}^{1/2}/S_v. \quad (5)$$

Ecuația (5) care este în concordanță cu datele experimentale, prevede că dispersia crește cu puterea a doua a razei tubului și cu rădăcina pătrată a timpului mediu de existență în flux a probei (la valori constante ale lui Q). Aceasta nseamnă totodată că dispersia este funcție de rădăcina pătrată a lungimii tubului și a timpului. Conform relației (5), dispersia este invers proporțională cu S_v, însă acest fapt este valabil numai pentru valori ale lui $S_v < S_{1/2}$. ($S_{1/2}$ valoarea lui S_v pentru care $D = 2$).

Pentru curbele FIA asimetrice, care nu pot fi aproximate cu o curbă de tip Gauss, expresia simplă a variantei indicată mai sus poate fi înlocuită cu expresia [28]: $\sigma^2 = 8\delta^2 + 2\delta$ care poate fi scrisă sub forma $\delta = \frac{1}{8}[8\sigma^2 + 1)^{1/2} - 1]$. Această relație între σ și δ poate fi utilizată pentru calcularea valorilor δ din valorile experimentale σ^2 cu scopul de a genera o curbă bazată pe ecuația (1) și de a o compara cu curba obținută experimental.

Experimental dispersia se determină, cel mai ușor, pe cale fotometrică. Pentru aceasta se trece o soluție colorată prin sistem și se măsoară înălțimea picului (H^0). Într-o a doua determinare aceeași soluție colorată se injectează într-o soluție incoloră și se determină valoarea maximă (H^{max}). Dacă se respectă legea Lambert-Beer înălțimea picului este proporțională cu concentrația. Este deci valabilă relația:

$$D = \frac{C^0}{C^{max}} = \frac{H^0}{H^{max}}, \quad (6)$$

în care:

C^0 este concentrația inițială a probei;
H^0 — înălțimea picului pentru C^0;
C^{max} — concentrația la maximul probei injectate;
H^{max} — înălțimea corespunzătoare la C^{max}.

Între coeficientul de dispersie și volumul probei injectate există relația:

$$D = (1 - e^{-kS_v})^{-1}, \quad (7)$$

unde k este o constantă de proporționalitate.

Se definește mărimea $S_{1/2}$, care reprezintă volumul probei necesar pentru a obține $C^{max} = \frac{1}{2} C^0 = 0{,}693/k$ și deci $D = 2$.

În figura 4, a se prezintă influența volumului de probă injectat asupra formei semnalului înregistrat și asupra coeficientului de dispersie D, iar în figura 4, b se prezintă influența lungimii tubului de legătură [29].

Datele din figura 4, a confirmă, de fapt valabilitatea ecuației (7), iar datele din figura 4, b, valabilitatea ecuației (5). Deși relația (1) descrie satisfăcător dispersia probei pentru parametrii experimentali utilizați frecvent în FIA, ea nu are o aplicabilitate generală, constituind în mare măsură o simplificare. În literatură sînt descrise și alte tratări teoretice privind fenomenele ce au loc într-un sistem FIA constituit atît dintr-un tub simplu cît și din unul cu umplutură. Dintre acestea se menționează lucrările lui Reijn și colaboratorii [30, 31], Tyson [32] și Kolev și Pungor [33—35].

Tehnici utilizate în FIA

În dispozitivele FIA se pot realiza diferite grade de dispersie: dispersie mică ($3 > D > 1$); dispersie medie ($10 > D > 3$); dispersie mare ($D > 10$). Dispersia mică este preferată atunci cînd concentrațiile locale din proba de analizat sînt mari, în flux fiind prezente zone din probă practic nediluate. Dispozitivul FIA fiind utilizat, în acest caz, numai pentru transportul probei la un detector selectiv (un electrod ion selectiv, un aparat de absorbție

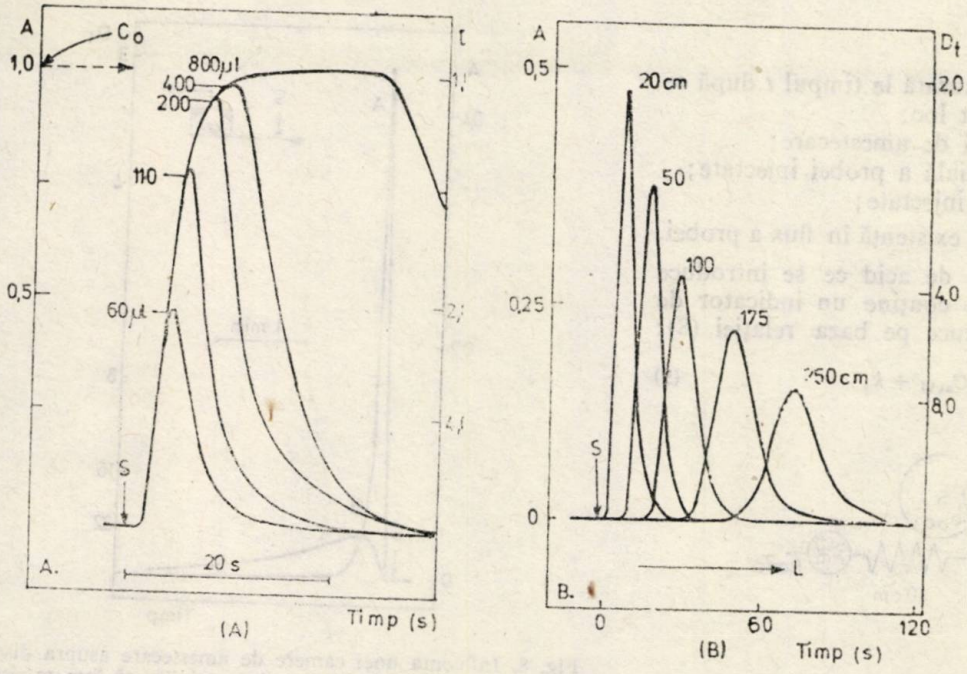


Fig. 4. Influența volumului de probă injectată (*A*) și a lungimii tubului în care are loc dispersia (*B*) asupra formei semnalului înregistrat și asupra dispersiei totale, D_t. Debitul 1,5m l/min. Diametrul interior al tubului 0,5 mm.

atomică). Astfel, determinarea *p*H-ului unor soluții poate fi efectuată cu o frecvență mai mare de 240 probe pe oră cu o reproductibilitate de $\approx 0{,}01$ unități de *p*H utilizînd un montaj experimental ca cel prezentat în figura 5 [36].

Dispozitivele FIA cu dispersie medie sînt cele mai interesante din punct de vedere analitic deoarece pot fi adaptate pentru efectuarea a numeroase tipuri de analiză în care unul sau mai mulți reactivi sînt amestecați cu soluția probei cu scopul de a forma compuși colorați, fluorescenți, electroactivi etc., compuși care pot fi apoi măsurați cu un detector în flux continuu. În acest tip de determinări trebuie să aibă loc un amestec suficient al zonei care conține proba cu fluxul de reactiv și de asemenea este necesar să treacă suficient timp înainte ca zona probei să ajungă la detector, astfel ca reacția chimică să poată avea loc într-un grad suficient pentru a se putea produce o cantitate adecvată de produs care urmează să fie detectat. Pentru a se obține rezultate analitice reproductibile nu este, însă, necesar de a se atinge echilibrul chimic, datorită înaltei reproductibilități a amestecării și timpului scurs de la introducerea probei la efectuarea măsurătorii.

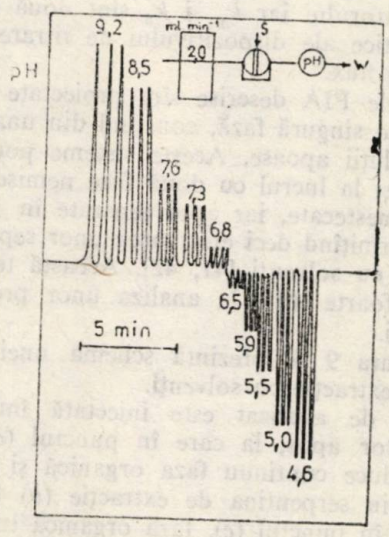


Fig. 5. Dispozitiv FIA cu dispersie limitată utilizat pentru determinări rapide de *p*H și înregistrări obținute cu acesta. Detector, electrod de sticlă. Fluxul transportor este constituit dintr-o soluție tampon fosfat $2 \cdot 10^{-4}$ în 0,14 M NaCl (*p*H 6,64) în care se injectează probele de analizat (30 µl) *S*, proba de analizat, *W*, reziduuri.

În figura 6 se prezintă un dispozitiv FIA cu dispersie medie utilizat pentru determinarea azotitului, bazat pe reacția cu sulfanilamida, cînd se formează un diazo-compus care în continuare este cuplat cu N-(1-naftil) etilendiamină cînd se formează un colorant a cărui absorbanță se măsoară la 540 nm.

În unele cazuri este de dorit ca proba să fie puternic dispersată în fluxul de reactiv, fiind necesar un timp relativ îndelungat pentru ca zona probei să poată trece prin detector (zeci de secunde). În acest caz nu se mai măsoară înălțimea picurilor cu lățimea acestora, iar metoda se numește titrare prin injectare în flux [38, 39]. Lățimea picului (măsurată în unități de tinp) corespunde cantității de titrant echivalentă cu cantitatea din substanța de analizat injectată. Dispozitivele FIA de titrare prin injectare în flux prezintă o cameră de amestecare cu ajutorul căreia se realizează o dispersie mare a probei în fluxul de reactiv.

În figura 7 se prezintă un dispozitiv de titrare FIA și forma semnalelor înregistrate.

În figura 8 se prezintă influența camerei de amestecare asupra semnalelor FIA înregistrate [29].

În cazul titrărilor FIA se creiază un gradient de concentrație exponențial pentru care este valabilă relația:

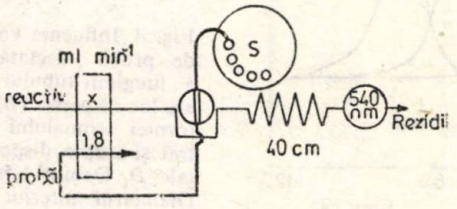
$$\frac{CV_m}{C^0 S_v} \approx e^{-t/\bar{T}}, \qquad (8)$$

unde:

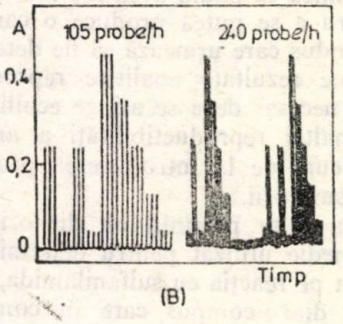
C este concentrația măsurată la timpul t după ce injectarea a avut loc;
V_m — volumul camerei de amestecare;
C^0 — concentrația inițială a probei injectate;
S_v — volumul probei injectate;
$\overline{T}$ — timpul mediu de existență în flux a probei.

La titrarea unei probe de acid ce se introduce într-un flux de bază care conține un indicator de pH (fig. 7) se poate deduce pe baza relației (8):

$$t_{eq} = k_1 \lg C_{acid} + k_2, \qquad (9)$$



(A)



(B)

Fig. 6:

A — dispozitiv FIA automatizat utilizat la determinarea azotiților. Proba (30 µl) este introdusă prin aspirare din schimbătorul automat de probe, *S*, în valva de injectare; *B* — înregistrări obținute la două viteze de pompare ale fluxului purtător, *x*, pentru soluții-standard de azotit cu concentrațiile de 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, și 2,00 p.p.m. și pentru două probe de analizat Pentru x = 1,4 ml/min se pot analiza 105 probe/h și pentru x = 4,0 ml/min, 240 probe/h.

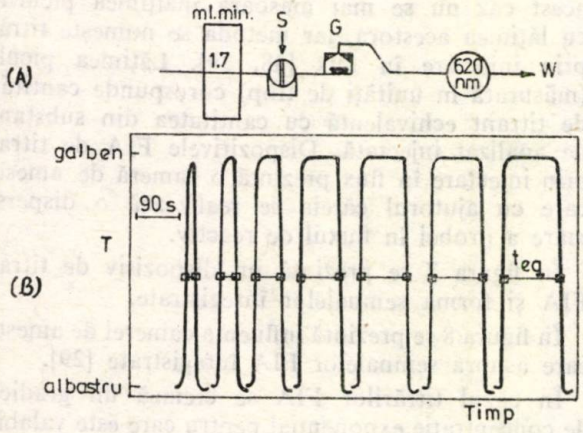


Fig. 7. Titrarea FIA a unui acid cu o bază:

A — dispozitivul utilizat, *G* — camera de amestecare, *S* — proba; fluxul ransportor este constituit dintr-o soluție de NaOH ce conține indicatorul tlbastru de bromtimol; *B* — înregistrări obținute ce indică virajul indicatorului.

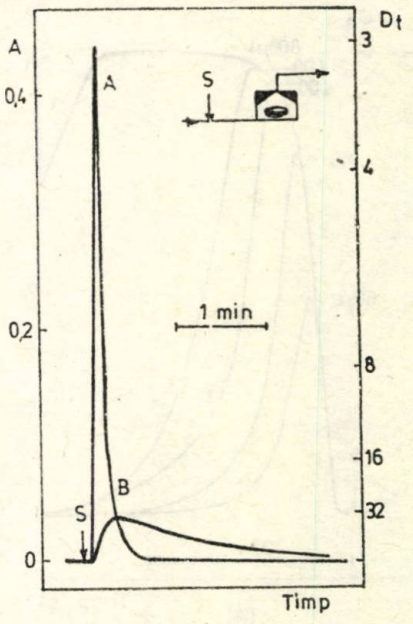


Fig. 8. Influența unei camere de amestecare asupra dispersiei unei probe de 50 µl de colorant injectată într-un sistem FIA. Semnalul înregistrat în absența unei camere de amestecare (curba *A*) și cu o cameră de amestecare cu volumul de 1,9 ml (curba *B*); *S* — probă; *Dt* — dispersia totală.

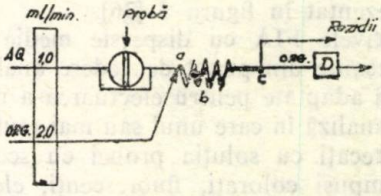


Fig. 9. Schema unui dispozitiv FIA utilizat la determinarea urmelor de metale prin extracție cu ditizonă în CCl_4.

unde:

unde t_{eq} este timpul scurs între cele două viraje ale indicatorului iar k_1 și k_2 sînt două constante caracteristice ale dispozitivului de titrare prin injectare în flux.

Sistemele FIA descrise sînt proiectate pentru a lucra cu o singură fază, constînd din una sau mai multe soluții apoase. Aceste sisteme pot fi, însă, utilizate și la lucrul cu două faze nemiscibile care pot fi amestecate, iar apoi separate în mod continuu, permițînd deci efectuarea unor separări prin extracție cu solvenți [41, 42]. Această tehnică s-a dovedit foarte utilă la analiza unor produși farmaceutici.

În figura 9 se prezintă schema unei instalații FIA de extracție cu solvenți.

Proba de analizat este injectată într-un flux transportor apos, la care în punctul (*a*) (fig. 9) se introduce continuu faza organică și după trecerea prin serpentina de extracție (*b*) fazele sînt separate în punctul (*c*), faza organică trecînd apoi în celula detectorului.

Metodele FIA permit și alte tipuri de separări bazate de exemplu pe difuziunea unui gaz dintr-un flux donor într-un flux acceptor, care se deplasează în paralel și care sînt separate cu o membrană

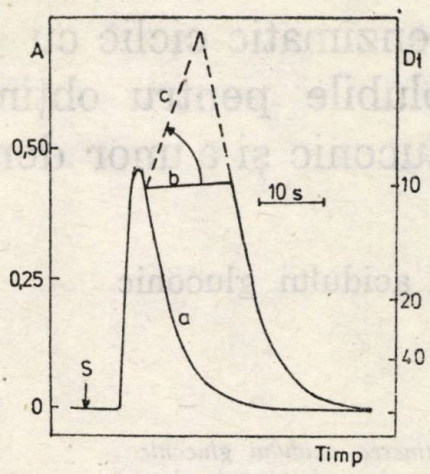


Fig. 10. Principiul metodei FIA în flux stopat demonstrat prin injectarea unei probe de colorant într-un flux purtător incolor şi înregistrarea absorbţiei:

a — pompare continuă; *b* — pompare pînă la atingerea maximului picului urmată de o stocare a fluxului un interval de timp şi apoi o reluare a pompării; *c* — înregistrare ipotetică corespunzătoare formării unui produs colorat în timpul stopării fluxului.

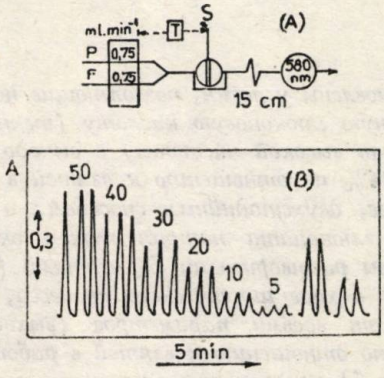


Fig. 11:

A — dispozitiv FIA în flux stopat; *B* — rezultate obţinute cu acesta la determinarea SO_2 în vinuri aplicînd metoda cu pararozanilină; *F* — fluxul de formaldehidă; *P* — fluxul de pararozanilină; *T* — temporizator electronic *S* — proba de analizat. Concentraţiile sînt date în p.p.m. SO_2

adecvată. Astfel, pentru separarea amoniacului membrana este din teflon microporos, iar pentru separarea dioxidului de carbon, din cauciuc siliconic sau celofan.

Sînt cunoscute şi tehnicile FIA cu flux stopat şi cu pompaj intermitent. Dacă zona care conţine proba este stopată în celula de măsură (oprind pompa) este posibil de a se înregistra variaţia unei proprietăţi, de exemplu absorbanţa, determinată de reacţia dintre un component al probei şi reactivul din fluxul purtător. Metoda permite de fapt măsurarea vitezei reacţiei chimice respective [43, 44].

În figura 10 se prezintă principiul metodei FIA în flux stopat.

În figura 11 se prezintă schema unei instalaţii FIA în flux stopat şi rezultatele obţinute cu aceasta la determinarea dioxidului de sulf în vinuri.

Instalaţia prezintă un temporizator electronic (*T*) cuplat printr-un microîntrerupător cu valvă de injectare. Aceasta permite ca în toate cazurile fluxul să fie stopat după acelaşi interval de timp, respectiv determinările să se facă pentru aceeaşi porţiune a zonei care conţine proba.

Deşi consumul de reactivi pentru efectuarea unei analize este mult mai redus în cazul metodelor FIA, decît în cazul metodelor de analiză convenţionale, totuşi acest consum poate fi redus şi mai mult utilizînd dispozitive FIA bazate pe principiul zonelor ce se întîlnesc [44]. Tehnica se aplică la efectuarea unor analize cu reactivi scumpi sau la utilizarea unor enzime. Proba de analizat şi reactivul sînt introduşi în cantităţi strict necesare în fluxuri transportoare separate, care se întîlnesc apoi într-un anumit punct în care are loc reacţia, compusul format fiind apoi măsurat. Fluxurile transportoare utilizate conţin compuşi ieftini putînd fi constituite chiar din apă distilată.

Autorii nu şi-au propus decît o prezentare sumară a principalelor tehnici de lucru utilizate în FIA. Acestea sînt însă mult mai numeroase metoda FIA cunoscînd o dezvoltare continuă.

Bibliografie

1. SKEGGS, L., Am. Clin. Pathol., **28**, 1957, p. 311.
2. BLAEDEL, W. J. şi HICHS, G. P., Anal. Chem., **34**, 1962, p. 388.
3. NAGY, G., FEHER, ZS. şi PUNGOR, E., Anal. Chim. Acta, **52**, 1970, p. 47.
4. ESWARA-DUTT, V. V. S. şi MOTTOLA, H. M., Anal. Chem., **47**, 1975, p. 357.
5. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **78**, 1975, p. 145; Brevet S.U.A. nr. 4.022.575.1977.
6. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., „Flow Injection Analysis", Wiley, New York, ediţia I-a, 1981; ediţia II-a, 1988.
7. STEWART, K. K., BEECHER, G. R. şi HARE, P. E., Anal. Biochem., **70**, 1976, p. 167.
8. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **179**, 1986, p. 1.
9. RUZICKA, J., Fresenius Z. Anal. Chem., **329**, 1988, p. 653.
10. RUZICKA, J., Anal. Chem., **55**, p. 1040 A.
11. BETTERIDGE, D., Anal. Chem., **50**, 1978, p. 832 A.
12. RUZICKA, J., HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **114**, 1980, p. 14.
13. RANGER, C. B., Anal. Chem., **53**, 1981, p. 20 A.
14. ROCKS, B., RILEY, C., Clin. Chem., **28**, 1982, p. 409.
15. MOTTOLA, H. A., Anal. Chem., **53**, 1981, p. 1312 A.
16. STEWART, K. K., Talanta, **28**, 1981, p. 789.
17. STEWART, K. K., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 931 A.
18. SEITZ, W. R. şi GRAYESKI, M. L., J. Clin. Lab. Aut., **4**, 1984, p. 169.
19. DOBBINS, J. T. şi MARTIN, J. M., Spectroscopy (Springfield, Oregon) **1**, 1986, p. 20.
20. APPELQVIST, R., BEECKER, G. R., BERGAMIN, F. G., etc., Anal. Chim. Acta, **180**, 1986, p. 1.
21. VALCARCEL, M. şi LUQUE DE CASTRO, M. D., „Flow Injection Analysis. Principles and Applications". Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chicester, 1987.
22. TAYLOR, G., Proc. R. Soc. Lond., Ser. A. **219**, 1953, p. 186; **225**, 1954, p. 473.
23. ARIS, R., idem, **235**, 1956, p. 67.
24. VANDERSLICE, J. T., STEWART, K. K., ROSENFELD, A. G. şi HIGGS, D. J., Talanta, **28**, 1981, p. 11.
25. DANKWERTS, P. V., Chem. Eng. Sci., **2**, 1953, p. 1.
26. LEVENSPIEL, O. şi BISCHOFF, K. B., Adv. Chem. Eng., **4**, Academic Pres, New York, 1963.
27. RAMSING, A. U., RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chem. Acta, **129**, 1981, p. 1.
28. LEVENSPIEL, O. şi SMITH, W. H., Chem. Eng. Sci., **6**, 1957, p. 227.
29. RUZICKA, J. şi HANSEN E. H., Anal. Chim. Acta, **114**, 1980, p. 29.
30. REIJN, J. M., VAN DER LINDEN, W. E. şi POPPE, H., Anal. Chim. Acta, **123**, 1981, p. 229.
31. REIJN, J. M., POPPE H. şi VAN DER LINDEN, W. E., Anal. Chem., **56**, 1984, p. 43.
32. TYSON, J. F., Anal. Chim. Acta, **179**, 1986, p. 131.
33. KOLEV, S. D. şi PUNGOR, E., Anal. Chem., **60**, 1988, p. 1700.
34. KOLEV, S. D. şi PUNGOR, E., Anal. Chim. Acta, **208**, 1988, p. 117.
35. KOLEV, S. D., ibid., Anal. Chim. Acta, **208**, 1988, p. 133.
36. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **106**, 1979, p. 207.
37. ANDERSSON, L., Anal. Chim. Acta, **110**, 1979, p. 123.
38. RUZICKA, J., HANSEN, E. H. şi MOSBAEK, H., Anal. Chim. Acta, **92**, 1977, p. 235.
39. DĂNEŢ, A. F. şi GURGUŢĂ, A., Rev. Chim. (Bucharest), **40**, 1989, p. 532.
40. LEVENSPIEL, O., Chemical Reaction Engineering 2-nd ed., Wiley, N.Y., 1972.
41. KARLBERG, B. şi THELANDER, S., Anal. Chim. Acta, **98**, 1978, p. 1.
42. BERGAMIN, F., MEDEIRES, J. N., REIS, B. F. şi ZAGATTO, E. A. G., Anal. Chim. Acta, **101**, 1978, p. 9.
43. RUZICKA, J. şi HANSEN, E. H., Anal. Chim. Acta, **104**, 1979, p. 185.
44. MINDEGAARD, J., Anal. Chim. Acta, **104**, 1979, p. 185.

Intrat în redacţie: 4.XII.1989

TITUS CONSTANTINESCU
EMIL POPA
ELENA BARON
CARMEN FĂRĂIANU
ŞTEFANIA RĂDULESCU

Procedeu enzimatic ciclic cu enzime solubile pentru obţinerea acidului gluconic şi a unor derivaţi ai săi

II. Obţinerea acidului gluconic

CZ.: 547.474.6

Au fost stabilite condiţiile care permit obţinerea acidului gluconic 50% (produs tehnic de puritate avansată) cu un randament de circa 93—94% raportat la glucoza în lucru printr-un procedeu în două etape : a) *obţinerea gluconatului de sodiu prin oxidarea glucozei cu enzime solubile (GOD şi CAT) într-un proces ciclic dependent de opt parametri (randament mai mare de 95% raportat la glucoza în lucru) ;* b) *conversia gluconatului de sodiu la acid gluconic prin schimb ionic, urmată de concentrarea soluţiei (randament de circa 95—97% raportat la gluconatul de sodiu).*

The conditions that allow the obtaining of 50% gluconic acid (of technical and advanced purity) with a yield of about 93—94% of the processed amount of glucosis were established ; the technique has two steps : a) *the obtaining of sodium gluconate by the glucose oxidation with soluble enzimes (GOD and CAT) in a cyclic process controlled by eight parameters (yield higher than 95% of the processed glucosis) ;* b) *the conversion of the sodium gluconate to gluconic acid by ionic exchange followed by the concentration of the solution (yield 95—97% of the sodium gluconate).*

Установлены условия, позволяющие получать 50%-ную глюконовую кислоту (технический продукт высокой чистоты) с выходом около 93—94% по отношению к взятой в работу глюкозе, двухстадийным способом: а) получение глюконата натрия путем окисления глюкозы растворимыми ферментами (ГОД и КАТ) в ходе циклического процесса, зависящего от восьми параметров (выход выше 95% по отношению к взятой в работу глюкозе); б) превращение глюконата натрия в глюконовую кислоту путем ионообмена с последующим концентрированием раствора (выход около 95—97% по отношению к глюконату натрия).

După cum este bine cunoscut derivaţii acidului gluconic prezintă de multă vreme un interes deosebit pentru numeroase domenii [1—6].

În scopul obţinerii acestora „compusul cheie" este acidul gluconic care se realizează actual la scară industrială oxidînd glucoza prin două procedee: electrochimic (generînd ca agent oxidant bromul din bromuri [1, 2]); fermentativ (utilizînd microorganisme de regulă fungi, bune producătoare de enzime specifice acestui proces [1—4, 7]).

Deşi comparativ cu procedeul electrochimic cel fermentativ prezintă avantajele cunoscute [7], totuşi, şi în acest caz, trebuie avută în vedere o serie de inconveniente: durată relativ mare a procesului (circa 30—40 h [2—3]); mediul de reacţie rezultat este foarte încărcat, fiind prezente, alături de compusul dorit (acidul gluconic), şi alte substanţe care necesită a fi îndepărtate, îngreuind purificarea produselor [8]; procesul nu poate fi ciclic.

Teoretic, inconvenientele menţionate ar putea fi înlăturate în situaţia în care procesul ar fi condus numai în prezenţa enzimei specifice care să poată fi şi reciclată [8].

Dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, chim. EMIL POPA şi ing. ŞTEFANIA RĂDULESCU, ICECHIM — Centrul de Chimie Fizică.
Chim. ELENA BARON, Institutul de Cercetări Alimentare — Bucureşti.
Chim. CARMEN FĂRĂIANU, Institutul Geologic — Bucureşti.

În acest sens, la nivel de laborator, de mult timp s-a studiat, în diferite condiţii, glucozoxidaza (GOD), o enzimă specifică pentru oxidarea β-D-glucozei la acid gluconic [8—16].

Deoarece, din acest proces rezultă şi apă oxigenată, care inactivează GOD, este necesară o a doua enzimă, catalaza (CAT), avînd rolul de a o descompune [8—16] (fig. 1).

Rezultă, în final, acid gluconic şi oxigen molecular de care de fapt, GOD are nevoie pentru a acţiona asupra glucozei [8—16] (fig. 1).

La ora actuală utilizarea celor două enzime (GOD şi CAT) fie, în biocataliză omogenă (enzime solubilizate în mediu de reacţie) fie, în biocataliză heterogenă (enzime insolubilizate prin imobilizare) nu şi-a găsit rezolvare decît la nivel de laborator pentru studii sau, în scopuri analitice [8, 10—17] deoarece, enzimele nu au putut fi utilizate în mod rentabil pentru mai multe cicluri de reacţie.

Cercetările noastre au dus la stabilirea unui procedeu biocatalitic discontinuu cu enzime (GOD şi CAT) solubile (biocataliză omogenă) în care, aceleaşi enzime pot fi utilizate pentru mai multe cicluri de reacţie (reciclate) [18]. Fiecare ciclu de reacţie este condus cu un randament şi specificitate mai mare de 95% (raportat la glucoza în lucru) fără o schimbare semnificativă a cineticii procesului. După terminarea unui ciclu de reacţie (care durează circa 3—5 h) bioreactorul se încarcă cu o nouă cantitate de glucoză conducîndu-se procesul pînă la consumarea acesteia.

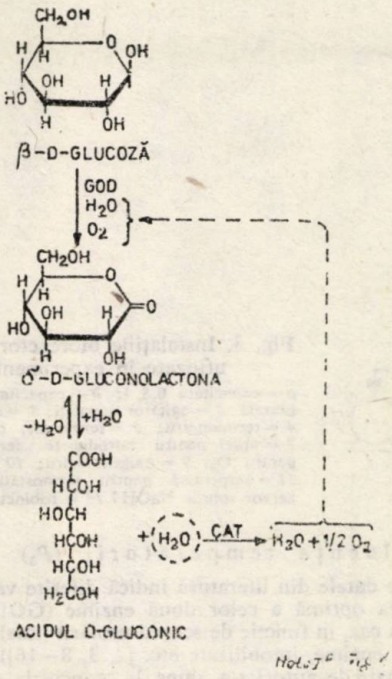


Fig. 1. Procesul enzimatic de oxidare a glucozei la acid gluconic în care sînt implicate cele două enzime GOD şi CAT.

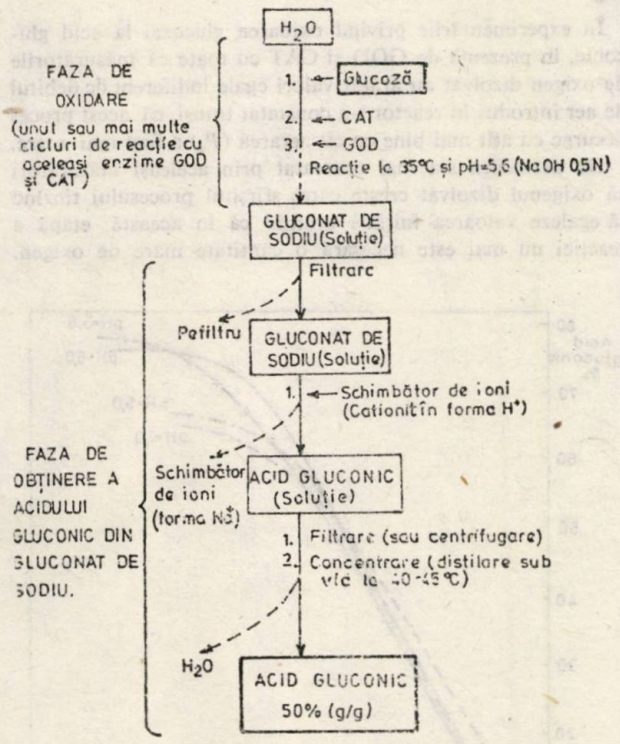


Fig. 2. Secvenţa operaţiilor incluse în procesul de obţinere a acidului gluconic prin oxidarea glucozei cu enzime solubile (GOD şi CAT).

Procedeul include de fapt două faze distincte (fig. 2) [18]: *a)* oxidarea enzimatică a glucozei la acid gluconic într-un proces condiţionat de opt parametri (P_1 = *p*H, P_2 = concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu, P_3 = temperatură, P_4 = debit de aer, P_5 = viteza de amestecare, P_6 = raportul GOD/glucoză, P_7 = concentraţie soluţie de glucoză şi P_8 = raportul CAT/GOD) rezultînd gluconat de sodiu în soluţie apoasă; *b)* obţinerea prin schimb ionic (cu un catlonit puternic acid în forma H+) a acidului gluconic şi apoi concentrarea (distilare sub vid) soluţiei pînă la realizarea unui produs cu aspect de sirop (concentraţie 50% g/g).

În procesul enzimatic descris [18] sînt implicate enzime (GOD şi CAT) de calitate tehnică (nepurificate) ceea ce facilitează într-o mare măsură aplicarea acestuia (deoarece enzimele se pot produce la scară mare [8, 9, 19—21]).

În acest fel procesul experimentat [18] înlătură dezavantajele procedeului fermentativ menţionat, rezultînd un produs cu puritate înaltă.

În cele ce urmează se prezintă şi se discută parametrii care au permis elaborarea acestui procedeu [18].

I. Partea experimentală

Reactivi

GOD produs nepurificat-(soluţie) cu activitate A = = 7 . . . 50 U/ml (obţinut de ICCF Bucureşti).

GOD produs purificat cu A = 12 U/mg (Merck).

CAT produs nepurificat (solid) cu A = 20 000 . . . 200 000 U/g (obţinut prin procedeul descris valorificînd deşeurile de micelii de la fabricarea penicilinei G [19]).

CAT produs purificat cu A = 20 000 U/mg (Merck).

D-glucoză p.a. (Merck) şi produs tehnic (indigen).

Hidroxid de sodiu p.a. (Merck) şi produs tehnic (indigen).

Schimbător de ioni (cationit puternic acid) Vionit CS3 (produs indigen) adus în formă H+ prin metoda curentă.

II. Modul de lucru

Faza de oxidare a glucozei la acid gluconic (fig. 2). Această etapă a procesului s-a urmărit şi realizat într-un bioreactor din sticlă de 0,5 l şi respectiv 30 l echipat cu accesoriile necesare (fig. 3).

Bioreactorul s-a încărcat cu cantitatea de apă necesară pentru a se realiza concentraţia de glucoză dorită în primul ciclu de reacţie (scăzînd aportul în greutate adus prin soluţia de GOD), s-a termostatat (la 35°C) şi în continuare, sub barbotare de aer şi amestecare (agitare) s-au adăugat ceilalţi reactivi în următoarea secvenţă: glucoza produs p.a. sau tehnic, CAT produs purificat sau tehnic, GOD produs purificat sau tehnic.

*p*H s-a reglat la valoarea dorită (deoarece scade ca urmare a formării acidului gluconic) prin adaos permanent din soluţie de hidroxid de sodiu produs p.a. sau tehnic (consumul din acest reactiv indicînd în permanenţă formarea acidului gluconic, respectiv consumul de glucoză) (fig. 1 şi 2).

Sfîrşitul procesului a fost semnalat prin încetarea consumului de hidroxid de sodiu (*p*H-ul rămîne constant). În acest fel s-a putut urmări cinetica procesului, randamentul acestuia şi activitatea GOD în condiţii de reacţie.

Pentru un nou ciclu de reacţie, după terminarea celui anterior, în reactor s-a adăugat o nouă cantitate de glucoză (solidă), respectîndu-se procesul menţionat.

A rezultat gluconatul de sodiu în soluţie, şi aceasta a fost filtrată (prin hîrtie de filtru sau pînză filtrantă) (fig. 2).

Faza de obţinere a acidului gluconic (fig. 2) s-a realizat prin amestecarea soluţiei de gluconat de sodiu cu Vionit CS3 în formă H+ (400 ml răşină gel/100 g gluconat de sodiu/ 1/2 oră prin amestecare continuă).

După terminarea reacţiei soluţia de acid gluconic a fost filtrată, fie prin hîrtie de filtru, fie prin pînză filtrantă, sau centrifugată 1/2 h (7 000—8 000 rot./min), rezultînd o soluţie limpede. Schimbătorul de ioni s-a regenerat (readus în forma H+) prin procedeul curent şi reciclat în proces.

Concentrarea soluţiei de acid gluconic (fig. 2) s-a realizat prin distilare pe baie de apă sub vid (40—45°C) pînă cînd s-a obţinut un produs (sirop) de concentraţie circa 50% (g/g).

Metode de analiză

Activitatea GOD s-a determinat prin metoda descrisă în literatură (colorimetric cu *o*-dianizidină şi peroxidaza la λ = 460 nm [8, 9]).

Activitatea CAT s-a determinat prin metoda descrisă în literatură (spectrofotometric în UV, cu apă oxigenată la λ = 240 nm [8, 9]).

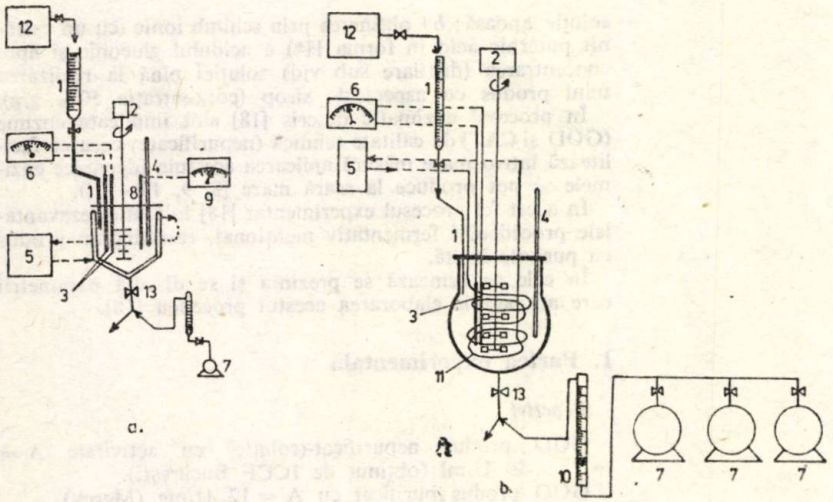


Fig. 3. Instalaţiile bioreactor (din sticlă) utilizate în experimentări:
a — capacitate 0,5 l; *b* — capacitate 30 l; *1* = biuretă; *2* = agitator cu paleţi; *3* = electrozi (*p*H); *4* = termometru; *5* = termostat; *6* = *p*H-metru; *7* = utilaj pentru introducere aer; *8* = senzor pentru O_2; *9* = oxigenometru; *10* = debitmetru; *11* = serpentină pentru termostatare; *12* = rezervor soluţie NaOH; *13* = robinet cu două căi.

Concentraţia soluţiei de acid gluconic (fig. 2) s-a determinat volumetric prin metoda citată în literatură [4].

Cantitatea de glucoză prezentată în acidul gluconic s-a determinat prin metoda aplicată în cazul gluconatului de calciu [22] şi prin metoda Schoorl [23].

Cantitatea de proteină (enzimă) prezentă în acidul gluconic s-a determinat prin metoda Lawry modificată citată în literatură (determinare colorimetrică [24]).

Acidul oxalic eventual prezent ca impuritate în acidul gluconic s-a determinat prin metoda descrisă în literatură în cazul gluconatului de calciu [22].

Densitatea soluţiei de acid gluconic s-a determinat cu densimetru.

III. Rezultate obţinute

1. *Oxidarea glucozei la acid gluconic şi influenţa parametrilor de lucru*

a. Influenţa *p*H (P_1) şi a concentraţiei soluţiei de hidroxid de sodiu (P_2)

— GOD

Experimentările au dus la următoarele concluzii:

— indiferent de *p*H experimentat procesul de oxidare a glucozei la acid gluconic decurge la început relativ similar urmînd ca apoi, pe parcurs să se diferenţieze de la caz la caz (fig. 4);

— în intervalul de *p*H = 5,6—6,5 procesul de oxidare a glucozei la acid gluconic decurge cu o cinetică relativ similară şi cu randamente bune evidenţiindu-se valoarea *p*H = = 5,6 (P_1) ca cea mai optimă (fig. 4) în concordanţă cu datele citate în literatură [9, 11—15];

— la valorile *p*H = 5 şi *p*H = 7 s-a semnalat spre sfîrşitul procesului o inhibare a acestuia (fig. 4).

Pentru realizarea parametrului P_1(*p*H = 5,6) s-a impus stabilirea unui alt parametru P_2 (concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu necesară neutralizării acidului gluconic format prin oxidarea glucozei).

Cercetările sistematice întreprinse, în acest scop, au dus la concluzia că o soluţie de NaOH 0,5 N este cea mai adecvată deoarece la concentraţii mai mari din acest reactiv activitatea GOD scade iar la concentraţii mai mici mediul de reacţie se diluează în special pentru mai multe cicluri de reacţie (afectînd parametrul P_7 după cum se va arăta în continuare) sporind şi volumul util al reactorului.

— CAT

Din datele de literatură rezultă că această enzimă funcţionează în condiţii optime în jurul valorii *p*H = 7 [8, 9].

Deoarece procesul principal care interesează este totuşi oxidarea glucozei de către GOD cea de-a doua enzimă CAT avînd rolul de a descompune ulterior apa oxigenată formată (fig. 1) s-a ales valoarea de *p*H = 5,6 (la care după cum s-a arătat funcţionează optim GOD).

S-a constatat că şi la această valoare de *p*H activitatea CAT este probabil bună în reacţia globală de oxidare a glucozei la acid gluconic (fig. 1) asigurîndu-se un proces evasiliniar chiar pentru mai multe cicluri.

b. Influenţa temperaturii (P_3)

Deoarece datele din literatură indică diferite valori pentru funcţionarea optimă a celor două enzime (GOD şi CAT), de la caz la caz, în funcţie de scopul urmărit (analitic, experimentări cu enzime, imobilizate etc. [2, 3, 8—16]), din cercetările efectuate de autori s-a ajuns la concluzia că operarea la 35—38°C oferă viteze bune de reacţie fără inactivarea enzimelor.

c. Influenţa aerării (P_4) şi amestecării (P_5)

În experimentările privind oxidarea glucozei la acid gluconic, în prezenţă de GOD şi CAT cu toate că măsurătorile de oxigen dizolvat au arătat valori egale indiferent de debitul de aer introdus în reactor s-a constatat totuşi, că acest proces decurge cu atît mai bine cu cît aerarea (P_4) a fost mai mare.

De asemenea s-a mai constatat prin aceleaşi măsurători că oxigenul dizolvat creşte către sfîrşitul procesului tinzînd să egaleze valoarea iniţială arătînd că în această etapă a reacţiei nu mai este necesară o cantitate mare de oxigen.

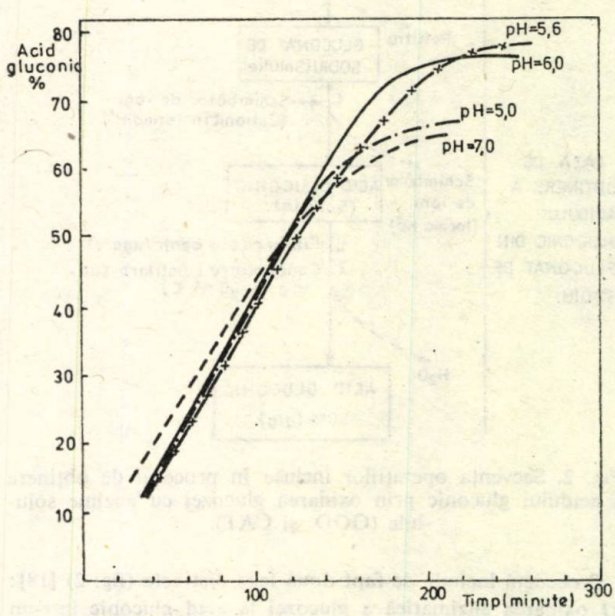


Fig. 4. Influenţa *p*H (parametru P_1) în ceea ce priveşte desfăşurarea procesului de oxidare a glucozei la acid gluconic.
Condiţii de lucru: reactor 0,5 l (fig. 3a); GOD(U)/glucoză (g) = 19; concentraţie soluţie glucoză = 10%; temperatură = 35°C; *p*H = 5...7; CAT(U)/GOD(U) = 22,37; debit aer = circa 162 l/h; concentraţia soluţiei hidroxid de sodiu = 0,5 N.

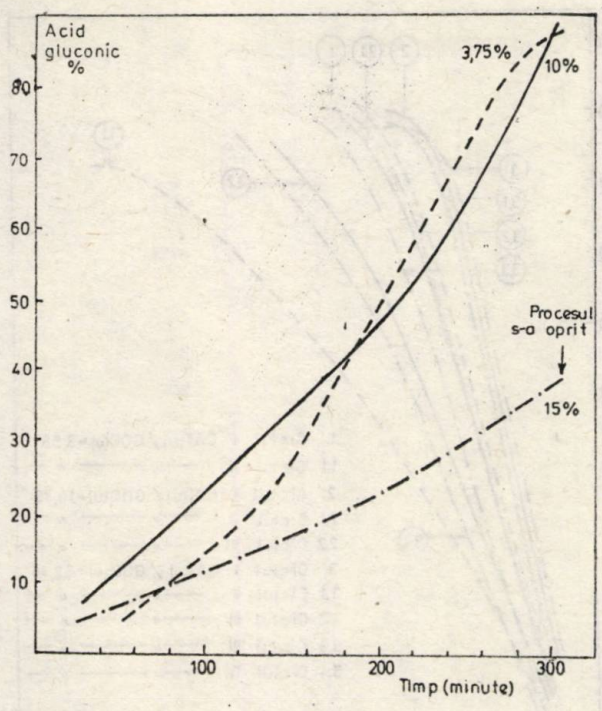


Fig. 5. Influenţa concentraţiei soluţiei de substrat (glucoză, parametrul P_4) în ceea ce priveşte desfăşurarea procesului de oxidare a glucozei la acid gluconic.

Condiţii de lucru: sînt cele prezentate în figura 4 menţinînd pH = 5,6, variind concentraţia soluţiei de glucoză între 3 ... 20%.

Aceste observaţii privind parametrul P_4 pot fi apreciate după cum urmează:

— o aerare (P_4) puternică asigură enzimei (GOD) pentru funcţionare un aport rapid de oxigen pe care îl consumă imediat;

— la sfîrşitul procesului de oxidare consumul în oxigen scade în mod firesc deoarece procesul decurge lent ca urmare a consumării glucozei (vezi fig. 4);

— o aerare (P_4) puternică asigură în acelaşi timp şi o agitare (amestecare P_5) eficace respectiv deci, un contact intim şi rapid între reactanţi.

O aerare eficientă (P_4) s-a realizat numai prin asigurarea unui montaj în reactor astfel încît barbotarea să se facă prin partea inferioară a acestuia (fig. 3b).

Influenţa concentraţiei oxigenului asupra desfăşurării procesului studiat a făcut obiectul multor lucrări de specialitate semnalîndu-se efectul pozitiv în ceea ce priveşte un spor din acesta [2, 3, 12, 13, 15].

Relativ la viteza de amestecare (P_5) cercetările au evidenţiat efectul pozitiv în cazul unor turaţii mari ca urmare probabil a realizării rapide a celor trei reacţii implicate în proces: GOD + oxigen + glucoză; CAT + apă oxigenată; acid gluconic + hidroxid de sodiu.

Se menţionează că cei doi parametrii P_4 şi P_5 au necesitat a fi adaptaţi şi corelaţi în funcţie de capacitatea reactorului (crescînd odată cu creşterea acesteia).

De aceea se apreciază că parametri P_4 şi P_5 se pot stabili corect de la caz la caz numai în funcţie de capacitatea reactorului [12, 13, 15].

d. Influenţa raportului enzimă substrat (P_6) şi a concentraţiei soluţiei de substrat (P_7)

— GOD

Prin raportul enzimă substrat (P_6) se înţelege raportul activităţii totale a enzimei prezente între reactor/cantitatea de substrat, iar prin concentraţia soluţiei de substrat-*g*-glucoză în 100 g apă (P_7).

Experimentările întreprinse în direcţia stabilirii celor doi parametri (P_6 şi P_7) au dus la următoarele concluzii:

— o viteză mare a procesului de oxidare a glucozei la acid gluconic este condiţionată în mod firesc de parametrul P_6 (raport GOD (U)/glucoză g);

— raportul GOD(U)/glucoză(g), $P_6 = 40-50$ asigură realizarea unui proces de oxidare a substratului (glucoza) într-un timp rezonabil pentru unul sau mai multe cicluri (circa 3—5 h/ciclu) în cazul unui reactor de circa 30 l;

— concentraţia optimă de substrat (glucoză) (parametrul P_7) în condiţiile unui parametru $P_6 = 40-50$ pentru un proces cvasiliniar şi cu viteze mari pe toată durata este de circa 1—10% (fig. 5) fiind condiţionat de numărul de cicluri (scade cu creşterea acestora).

În acest sens s-a constatat că la concentraţii iniţiale de substrat glucoză (P_7) sub 10% viteza de reacţie este mică numai în prima parte a procesului iar la cele de peste 10% are loc o inhibare a activităţii GOD pe tot parcursul procesului (fig. 5).

Pornind în primul ciclu de reacţie de la o soluţie 10% glucoză (g/g) rezultă după -*n*-cicluri de reacţie, gluconat de sodiu de concentraţie circa 10/n% ca urmare a necesităţii ajustării *p*H cu o soluţie de hidroxid de sodiu de concentraţie optimă de 0,5N (parametrul P_2). În aceste condiţii de lucru pentru fiecare ciclu nou de reacţie concentraţia soluţiei de substrat (glucoză) va avea o valoare de circa 10/n% (unde n = numărul de cicluri efectuate pînă la cel nou).

Se pot astfel efectua de exemplu circa 10 cicluri de reacţie cu aceleaşi enzime (GOD şi CAT) încît, pentru ultimul ciclu $P_7 = 1\%$.

Din experimentările noastre a rezultat că în aceste condiţii nu au loc inhibări ale activităţii enzimelor ca urmare fie a parametrilor P_6 şi P_7 fie, a produsului de reacţie (cel care condiţionează posibilitatea efectuării mai multor cicluri de reacţie fiind parametrul P_8 adică raportul CAT/GOD, după cum se va arăta).

Aplatizarea curbei care descrie mersul procesului către sfîrşitul acestuia se datorează probabil, scăderii valorii parametrilor P_6 şi P_7 la acei timpi ai reacţiei (ca urmare firească a consumului glucozei scăzînd astfel viteza de reacţie, figura 6).

În cazul proceselor ciclice s-a observat o „inactivare" aparentă a GOD manifestată printr-o scădere a acesteia în prima parte a ciclului (30—60 min) după care, activitatea GOD revine cu atît mai repede şi mai aproape de cea iniţială cu cît parametrul P_8 (raportul CAT/GOD) este mai mare iar numărul ciclurilor efectuate mai mic.

Această observaţie poate fi apreciată ca fiind urmarea, pe de o parte, a neatingerii la începutul noului ciclu a rapoartelor optime P_6 şi P_7 (prin nedizolvarea noii şarje de glucoză şi neomogenizarea mediului), iar pe de altă parte, printr-o parţială inactivare ireversibilă a GOD.

— CAT

După cum s-a arătat CAT are rolul de a proteja GOD prin descompunerea apei oxigenate formate (fig. 1).

Este lesne de înţeles de ce pentru un parametru P_6 mare în care viteza de reacţie este deopotrivă de mare (deci formarea apei oxigenate este rapidă) ar fi necesară o activitate a celei de-a doua enzimă CAT suficientă pentru a realiza conversia cît se poate de rapid a apei oxigenate.

Pe de altă parte, după cum de asemenea s-a mai arătat, CAT este parţial inactivată (ireversibil) pe parcursul procesului chiar de către substratul său (apă oxigenată) [10—16]

În acest context un raport optim CAT(U)/apă oxigenată (g) necesită a fi corelat în mod firesc cu parametrul P_6 (GOD (U)/glucoză (g) deoarece, dintr-un mol de glucoză rezultă un mol de apă oxigenată (fig. 1). Se impune, astfel, definirea unui alt raport CAT/GOD (în special pentru mai multe cicluri de reacţie).

Deoarece după cum se va arăta în continuare experimentările efectuate în acest sens au dus la concluzii importante în ceea ce priveşte raportul optim CAT/GOD (P_8) s-a considerat că numai este necesar să se precizeze şi raportul CAT (U)/apă oxigenată (g) care de fapt este inclus în P_8 (din considerentele menţionate).

e. Influenţa raportului CAT/GOD (P_8)

Prin raportul CAT/GOD se înţelege raportul activităţii totale a CAT/activitate totală GOD (în reacţie) deci, CAT (U)/GOD(U).

În figura 6 s-au prezentat rezultatele experimentale privind influenţa parametrului P_8 în ceea ce priveşte desfăşurarea unui proces ciclic.

Se constată în acest sens (fig. 6) o influenţă pozitivă o dată cu creşterea valorii parametrului P_8 (procesele decurg cu viteze bune şi relativ apropiate pentru toate ciclurile procesului) şi cu randamente similare.

O corelare a modului în care s-a putut „conserva" activitatea GOD pe parcursul unui proces ciclic în funcţie de raportul CAT/GOD este prezentată în figura 7.

După cum se constată în figura 7 pentru un raport iniţial mic CAT/GOD activitatea GOD scade chiar după primul ciclu. Pentru valori mai mari ale acestuia scăderea activităţii GOD este întîrziată cu atît mai mult cu cît valoarea parametrului P_8 este mai mare.

Posibilitatea precizării parametrului P_8 pentru un număr -*n*- de cicluri este dificil de apreciat corect prin calcul.

Experimentările au dus la concluzia că pentru $n \geqslant 6$ parametrul P_8 ar fi necesar să aibe o valoare $P_8 \geqslant 200$.

2. *Influenţa purităţii enzimelor*

Deoarece, după cum s-a arătat, pentru desfăşurarea procesului enzimatic de oxidare a glucozei cu enzime solubile (GOD şi CAT) parametrii GOD/glucoză (P_6) şi CAT/GOD (P_8) au un rol important, autorii au fost preocupaţi de problema purităţii enzimelor, astfel încît, în mediul de reacţie, să se găsească cantităţi minime din acestea, dar cu activităţi biocatalitice mari, care, de obicei, după cum este bine cunoscut, se realizează purificînd enzimele.

Experimentările efectuate cu enzime purificate (Merck) şi nepurificate (indigene) au dus la următoarele concluzii:

— procesele cu enzime purificate comparativ cu cele nepurificate decurg cu viteze iniţiale mari după care, acestea scad apreciabil;

— enzimele purificate nu au putut fi utilizate eficient în procese ciclice (reciclate) deoarece, activitatea acestora s-a inhibat.

Această comportare a enzimelor purificate este apreciată ca fiind urmarea probabil a lipsei unor cofactori esenţiali în funcţionarea lor îndepărtaţi prin purificare (semnalaţi în cazul oxidoreductazelor, constituind în acest sens probleme dificil de soluţionat în situaţia imobilizării enzimelor [25]).

3. *Rezultatele comparative privind desfăşurarea procesului de oxidare a glucozei cu enzime GOD şi CAT solubile într-un reactor de 0,5 şi 30 l.*

Parametrii $P_1 \ldots P_8$ discutaţi, stabiliţi pentru desfăşurarea procesului de oxidare a glucozei la acid gluconic au fost testaţi în continuare în acelaşi reactor de 0,5 l (fig. 3a) în scopul estimării reproductibilităţii pentru mai multe şarje.

Din datele exemplificate în tabelul 1 rezultă că procesele au fost reproductibile şi au decurs cu un randament şi specificitate de peste 95% (raportat la glucoza în lucru).

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE (REACTOR 0,5 LITRI, FIG. 3a) PRIVIND OXIDAREA GLUCOZEI LA ACID GLUCONIC ÎN CONDIŢIA DE PARAMETRI DE LUCRU $P_1 \ldots P_8$ OPTIMIZAŢI*

Nr. crt.	Glucoză în lucru, g/ciclu	Număr cicluri	Durata, h/ciclu**	Acid gluconic, % faţă de glucoza în lucru***
1	8	1	4,5	97,13
2	8	1	4,0	97,00
3	8	1	3,5	97,00
4	8	1	3,0	98,00

* $P_1 = 5{,}6$; $P_2 = 0{,}5$ N; $P_3 = 35$—38°C; $P_4 = 300$—320 l/h; P_5 — nu s-a măsurat; $P_6 = 25$—35; $P_7 = 10\%$; $P_8 = 25$—30.
** Este condiţionată de P_4.
*** Calculat în funcţie de NaOH consumat în proces.

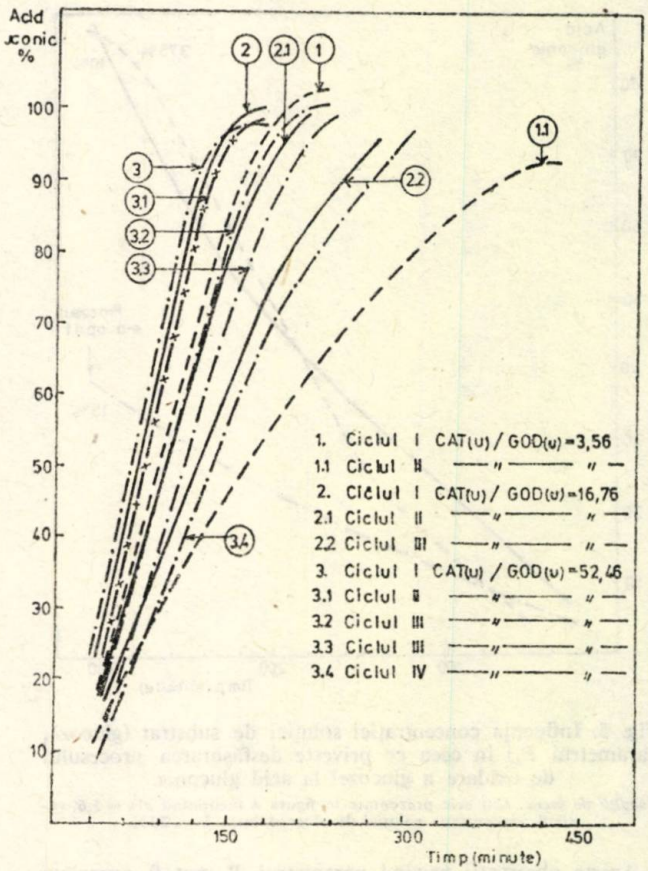


Fig. 6. Influenţa parametrului P_8 (CAT(U)/GOD(U)) în ceea ce priveşte posbilitatea desfăşurării unui proces ciclic cu aceleaşi enzime GOD şi CAT pentru oxidarea glucozei la acid gluconic.

Condiţii de lucru: sînt cele menţionate în figura 4 menţinînd pH = 5,6; concentraţia soluţiei de hidroxid de sodiu = 0,5 N; GOD(U)/glucoză(g) = = 35—41 şi CAT(U)/GOD(U) = 3 . . . 53.

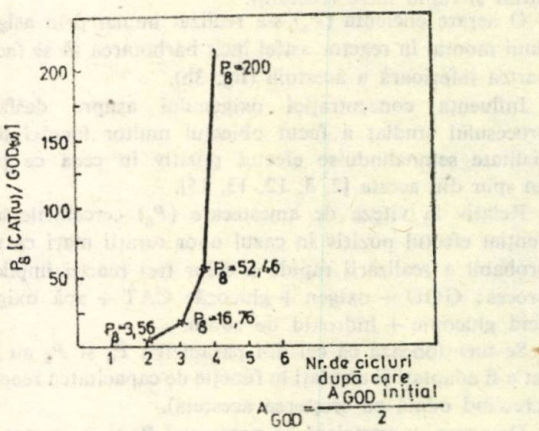


Fig. 7. Influenţa parametrului P_8 (CAT(U)/GOD(U) în ceea ce priveşte timpul de înjumătăţire al activităţii (A) a GOD într-un proces ciclic cu enzime solubile.

Condiţii de lucru: sînt cele menţionate în figura 6.

În continuare aceleaşi experimentări au fost reluate într-un reactor de 30 l (fig. 3b) cînd a fost necesar să se modifice (mărească) parametrii P_4 (aerare), P_5 (amestecare) şi P_6 (GOD/glucoză) astfel încît, să se realizeze şi viteze de reacţie satisfăcătoare. În cazul unui proces ciclic s-a impus modificarea (mărirea) şi a parametrului P_8 (CAT/GOD).

Din datele exemplificate în tabelul 2 rezultă că procesele au fost şi de data asta reproductibile şi au putut fi duse

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE (REACTOR 30 l FIG. 3b) PRIVIND OXIDAREA GLUCOZEI LA ACID GLUCONIC ÎNTR-UN PROCES CICLIC APLICÎND PARAMETRII $P_1 \ldots P_8$ OPTIMIZAŢI*

Nr. crt.	Glucoză în lucru, g/ciclu	Ciclul	Durată h/ciclu**	Acid gluconic, total % faţă de întreaga cantitate de glucoză în lucru***
1	200	I	4	97
		II	9	
2	200	I	3	98
		II	4	
		III	4,5	
3	100	I	3	99
		II	3	
		III	3	
		IV	4	
		V	4,5	

* $P_1 = 5{,}6$; $P_2 = 0{,}5$ N; $P_3 = 35$—38°C; $P_4 = 2\,000$ l/h; $P_5 = 450$—750 rot/min; $P_6 = 40$—45; $P_7 = 10\%$; $P_8 = 3$—4 pentru două cicluri; 16—17 pentru trei cicluri; 50—55 pentru cinci cicluri.

** Este condiţionată de P_4 pentru ciclul I şi de P_8 pentru ciclurile următoare.

*** Calculat în funcţie de NaOH consumat în proces.

pentru mai multe cicluri atunci cînd s-a mărit parametrul P_8. Randamentul şi specificitatea acestor procese a fost de asemenea de peste 95% (raportat la glucoza în lucru), indiferent dacă reacţia s-a condus pentru un ciclu sau mai multe cicluri.

4. *Cu privire la construcţia bioreactorului*

Cercetările privind posibilitatea utilizării enzimelor solubile GOD şi CAT într-un proces ciclic de oxidare a glucozei la acid gluconic au necesitat şi un studiu privind construcţia bioreactorului, care a implicat repetate schimbări, în special, în ceea ce priveşte anexele (fig. 3).

Corelarea parametrilor $P_1 \ldots P_8$ deşi aparent simplă nu se poate realiza decît printr-o judicioasă alegere a funcţionalităţii bioreactorului [12—16].

În acest sens se semnalează în special parametrii P_4 (aerare) şi P_5 (amestecarea), care se pot realiza eficient printr-o construcţie şi montaj adecvat de tipul exemplificat în figura 3.

5. *Obţinerea acidului gluconic*

Din procesul de oxidare a glucozei cu enzimele GOD şi CAT rezultă gluconat de sodiu, care a fost transformat în acid gluconic prin schimb ionic (fig. 2).

Soluţia de acid gluconic s-a concentrat prin distilare sub vid pînă la consistenţa unui sirop rezultînd acidul gluconic 50% (g/g) (fig. 2).

În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele experimentărilor reproducînd secvenţa de lucru descrisă în figura 2 (pînă la acid gluconic 50%).

Tabelul 3

REZULTATE EXPERIMENTALE* PRIVIND OBŢINEREA ACIDULUI GLUCONIC SOLUŢIE 50% (g/g) APLICÎND PROCEDEUL CERCETAT (FIG. 2)

Nr. crt.	Acid gluconic	
	% faţă de gluconatul de sodiu	% faţă de glucoza în lucru
1	97,00	93,12
2	96,25	93,36
3	95,51	93,60
4	95,00	93,10

* S-a pornit de la şarje a 100 g glucoză/ciclu în experimentări pentru 1—6 cicluri (reactor 30 l).

Tabelul 4

CARACTERISTICILE FIZICO-CHIMICE ALE ACIDULUI GLUCONIC SOLUŢIE 50% (g/g) OBŢINUT PRIN PROCEDEUL EXPERIMENTAT (FIG. 2)

Aspect	Conţinut, %	d_{25}	Glucoză, %	Proteină, %	Acid oxalic
Sirop de culoare galben-cafenie	49—51	1,24—1,247	2,13	0,052	Reacţie negativă prin testul efectuat [22]

Din datele prezentate în acest tabel se constată:

— randamentul de obţinere al acidului gluconic pornind de la gluconat de sodiu a fost de 95—97%;

— randamentul global de obţinere a acidului gluconic raportat la glucoza în lucru a fost de 93—94%;

— procesul de obţinere a acidului gluconic a fost reproductibil.

În tabelul 4 se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale acidului gluconic obţinut prin procedeul experimentat care sînt similare cu cele citate în literatura de specialitate [4].

Se remarcă, în acest sens, o puritate avansată ceea ce facilitează utilizarea acestuia pentru obţinerea derivaţilor săi.

IV. Interpretarea rezultatelor

Posibilitatea utilizării GOD şi CAT într-un proces ciclic de oxidare a glucozei la acid gluconic reprezintă o problemă dificilă deoarece implică corelarea unor parametri specifici celor două enzime care au cinetici şi proprietăţi diferite [8—10].

În acest sens, cercetările întreprinse au condus la următoarele concluzii:

— în procesul studiat sînt implicaţi mai mulţi parametri dintre care un număr de opt trebuie neapărat corelaţi ($P_1 \ldots P_8$);

— în procesul studiat inactivarea GOD poate să fie parţială şi reversibilă ca urmare a nerealizării unor parametri optimi (ex. $P_1 \ldots P_7$) sau ireversibilă cauzată de nerealizarea parametrului P_8 (raportul CAT/GOD care asigură protejarea GOD prin descompunerea apei oxigenate, fig. 1);

— procesul poate fi condus în mai multe cicluri de reacţie menţinînd relativ asemănătoare cinetica procesului pentru fiecare ciclu în situaţia în care P_8 are o valoare mare (fig. 6, 7);

— în procesul studiat utilizarea enzimelor purificate nu a condus la rezultate satisfăcătoare ele neputînd fi reciclate;

— procesul de oxidare a glucozei cu enzime solubile (GOD şi CAT) poate fi condus ciclic cu aceleaşi enzime în condiţii de parametri optimizaţi astfel încît, să se realizeze o durată de circa 3—4 h/ciclu (în procese cvasiliniare) randamente şi selectivităţi mari (peste 95% raportat la glucoza în lucru) (tabelul 2);

— gluconatul de sodiu obţinut prin oxidarea glucozei este transformat uşor prin schimb ionic în acid gluconic (randament circa 95—97% faţă de gluconat şi circa 93—94% faţă de glucoza în lucru, tabelul 3) avînd o puritate bună (tabelul 4).

Pentru aplicarea procedeului menţionat este necesar să se realizeze: *a)* în primul rînd, parametri $P_1 \ldots P_3$ (tabelul 1 şi 2) care nu sînt corelaţi cu capacitatea reactorului;

b) în al doilea rînd, parametrii P_4 şi P_5 (tabelele 1 şi 2) care necesită a fi corelaţi cu capacitatea reactorului; *c)* în al treilea rînd, parametrii $P_6 \ldots P_8$ (tabelele 1 şi 2) care vor fi corelaţi între ei în funcţie de durata propusă pentru un ciclu de reacţie (P_6) şi respectiv, în funcţie de numărul ciclurilor (n) propuse pentru desfăşurarea procesului (P_8).

Cei 8 parametri ($P_1 \ldots P_8$) sînt corelaţi între ei după cum a evidenţiat prelucrarea statistică a rezultatelor experimentărilor efectuate în direcţia optimizării acestui proces.

În ceea ce priveşte efectuarea unui proces ciclic se menţionează că nu se pot stabili valori preliminare precise pentru parametrul P_8.

Se poate totuşi prevedea că pentru $n = 1$, $P \simeq 4-5$, iar pentru $n \geqslant 3$, $P \geqslant 200$ astfel încît, pentru fiecare ciclu procesele să decurgă cu cinetici relativ similare pentru o durată de circa 3—4 h.

Optimizarea reală a unui astfel de proces se poate realiza în sensul celor menţionate numai experimental pe o instalaţie de capacitate stabilită.

V. Concluzii

Au fost stabiliţi parametri care permit utilizarea enzimelor GOD şi CAT într-un proces biocatalitic ciclic cu enzime solubile în vederea obţinerii acidului gluconic.

Acest proces implică două faze distincte: oxidarea enzimatică a glucozei la acid gluconic (sub forma de gluconat de sodiu cu un randament şi specificitate de peste 95% raportat la glucoză); obţinerea prin schimb ionic a acidului gluconic soluţie 50% g/g (cu un randament de circa 93—94% raportat la glucoza în lucru), de puritate avansată.

Procedeul prin avantajele menţionate precum şi prin simplitate şi durată redusă (circa 3—4 h/ciclu) se recomandă în vederea obţinerii acidului gluconic.

Bibliografie

1. * * * The Merck Index, Eighth Edition, Merck & Co., INC., Rahway, New York, S.U.A., 1968, p. 190, 192, 445, 493, 494, 959.
2. PANĂ, F. şi ROMAN, L., Rev. Chim., (Bucureşti) **18**, nr. 4, 1967, p. 203.
3. BLOM, H. R., PFEIFER, F. V., MAYER, Y. A., TRAUFLER, H. D. şi CONWAY, F. H., Ind. Eng. Chem., **44**, 1952 p. 435.
4. * * * Technical Bulletin-Pfizer, nr. 33, Gluconic Acid and derivatives.
5. PRESCOTT, F. Y., SHAW, Y. K. şi BILELLO, J. P., Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 338.
6. MEHLTRETTER. C. L., ALEXANDER, B. N. şi RIST, C. E., Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 2782.
7. YAMADA, K., Biotechnol. Bioeng., **29**, 1971, p. 1563.
8. * * * Handbook of Enzime Biotechnology, Editor Wieseman A. şi Bioi M. I., John Willey & Sons Inc., N.Y. London, Sydney, Toronto, 1975.
9. * * * Worthington, Enzimes and related biochemicals, 1972, p. 33, 83,
10. BUCHHOLZ, K. şi GÖDELMANN, B., Biotechnol. Bioeng., **20**, 1978, p. 1201; **21**, 1979, p. 2 061.
11. BUCHHOLZ, K. şi REUSS, M., Chimia, **31**, nr. 1, 1977, p. 27.
12. RICHTER, G. şi HEINECKER, H., Starch/Starke, **31**, nr. 12, 1979. p. 418.
13. HARTMEIER, W., Starch/Starke, **33**, nr. 3, 1981, p. 97.
14. HARTMEIER, W., Biotechnol. Letters, **1**, 1979, p. 21.
15. HARTMEIER, W. şi TEGGE, G., Starch/Starke, **31**, nr. 10, 1979, p. 348.
16. HARTMEIER, W. şi WILLOX, C.I., M. B. A. A. Technical Quarterly, **18**, nr. 3, 1981, p. 145.
17. JOHNSON, C. Y., Immobilized Enzimes Preparation and Engineering Recent Advances, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, S.U.A., 1979, p. 274, 279, 352.
18. CONSTANTINESCU, T., BARON, E., FĂRĂIANU, C., POPA E., RĂDULESCU, S., JURCOANE, S., VOCIU, M., VASU, S. şi GHIOCEL, R., Brevet RO, nr. 92739, 1987.
19. BARON, E., CONSTANTINESCU, T., FĂRĂIANU, C., POPA, E., RĂDULESCU, S., VLĂDESCU, L., CIUCU, A. şi IONESCU, S., Brevet RO, nr. 92899, 1987.
20. * * * „Biotechnology and Food Industry", Proceedings of the International Symposium, Budapesta 1987; Ed. Holoo J. şi Törley D., Akadémiai Kiado, Budapesta, 1988, p. 19.
21. VASILESCU, I., „Tehnologia şi aplicaţiile industriale ale enzimelor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1963.
22. * * * „Farmacopeea Română", ed. a IX-a, Ed. Medicală, Bucureşti, 1976, p. 156.
23. ALBERT, F., BĂRBULESCU, N., HÖLSZKY, C. şi GREFF, C., „Analiza chimică organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970, p. 267.
24. MILLER, L. G., Anal. Chem., 31, 1959, p. 964.
25. * * * Chemistry International (The news magazine of the International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC), nr. 6, 1982, p. 4.

Intrat în redacţie: 22.IX.1989

brevete

PROCEDEU PENTRU SINTEZA 4-PIPERIDINONELOR SUBSTITUITE

Brevet RO nr. 97 346

Invenţia se referă la un procedeu pentru obţinerea 4-piperidinonelor substituite, prin condensarea amoniacului cu cetone în prezenţă de clorură de amoniu, apă şi cocatalizatori specifici, la temperaturi şi presiuni relativ mici, produsul util izolîndu-se prin distilare fracţionată din stratul organic separat la tratarea amestecului de reacţie cu hidroxid de sodiu.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă avantaje prin aceea că:

— decurge cu conversii utile bune;

— permite scurtarea duratei totale a procesului;

— înlătură pierderile de cetonă şi amoniac în timpul reacţiei şi permite recuperarea cu randament bun a excesului de cetonă care se recirculă în altă şarjă.

Cerere de brevet nr.: 128 778
Data înregistrării: 26.06.87
Data publicării: 18.07.89
Int. Cl.[4]: C 07 D 211/44

Solicitant: Institutul Central de Chimie, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic, Piteşti

ALEXANDRU C. RĂZUŞ
EMERIC BARTHA
ZSOLT ARVAY
CRISTIAN CONDEIU
ADRIAN I. IANCU
RUXANDRA CAZACU

Metode de determinare a conţinutului de săruri ale acizilor aldonici

C.Z.: 547.475.1 :543.062

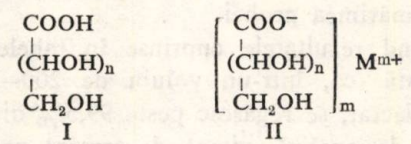
Se prezintă două metode originale de determinare cantitativă a sărurilor acizilor aldonici: titrarea indirectă a acizilor aldonici puşi în libertate din săruri cu schimbători de ioni şi titrarea acidimetrică în solvenţi neapoşi. Se analizează metodele cunoscute şi se discută, comparativ, performanţele metodelor propuse.

Two original methods of quantitative determination of the aldonic acid salts are presented, namely: the indirect titration of the aldonic acids derived from ion exchange salts and the acidimetric titration in non-aqueous solvents. The known methods are analysed and the performances of the proposed methods are comparatively discussed.

Описаны два оригинальных метода количественного определения солей алдоновых кислот: косвенное титрование альдоновых кислот выделенных из солей ионообменниками и ацидиметрическое титрование в неводных растворителях. Разбираются известные методы и обсуждаются, по сравнению с ними, преимущества достигаемые при помощи предлагаемых методов.

Acizii aldonici şi sărurile acestora reprezintă o clasă de compuşi cu largi aplicaţii în practică. Astfel, sărurile unor acizi aldonici sînt folosite ca medicamente, iar acizi aldonici şi săruri ale acestora reprezintă agenţi de albire sau intră în compoziţia unor detergenţi [1—4]. În afara acestor utilizări, derivaţii acizilor aldonici sînt folosiţi într-o măsură tot mai mare, mai ales, în ultimele două decenii, în unele procedee de tratare a suprafeţelor metalice. De exemplu, sărurile alcaline ale acestor acizi sînt excelenţi agenţi sechestranţi pentru ioni de calciu, fier, cupru, stronţiu, tehneţiu şi alţii [5—8], sînt utilizaţi ca agenţi decapanţi ai suprafeţelor de aluminiu, cupru, oţel etc., fac parte din compoziţia băilor de galvanoplastie şi participă şi la alte tratamente electrolitice [9—16].

Accesibilitatea materiilor prime folosite, ca şi tehnologiile relativ simple de obţinere a acizilor aldonici le sporeşte importanţa. Materiile prime sînt, în general, aldozele, iar procedeele de sinteză sînt fie oxidative, fie sinteze de tip Kiliani-Fischer. Se obţin astfel acizi aldonici ca, de exemplu, acidul gluconic I,(n = 4) sau glucoheptonic (I, n = 5) sau săruri ale acestora (II):



I

II

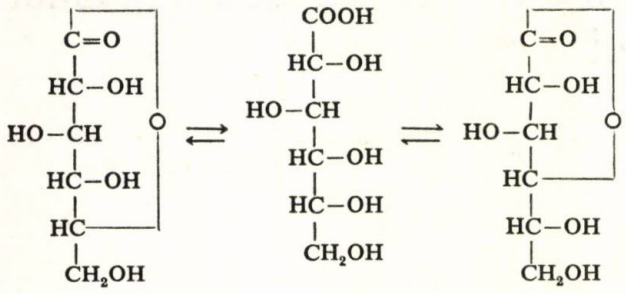
Dr. ing. ALEXANDRU C. RĂZUŞ, ing. EMERIC BARTHA, ing. ZSOLT ARVAY, ing. CRISTIAN CONDEIU, ing. ADRIAN I. IANCU şi ing. RUXANDRA CAZACU, ICECHIM – Bucureşti. Centrul de Chimie Organică.

Determinarea conţinutului de acizi aldonici sau a sărurilor acestora este importantă pentru urmărirea cursului acestor sinteze, pentru stabilirea calităţii produsului finit obţinut, cît şi în alte scopuri. Pentru dozarea acidului gluconic, în literatură sînt recomandate două metode, una bazată pe puterea de sechestrare a ionilor de calciu [17], iar alta, pe dozarea acestuia cu ajutorul bazelor [1, 18, 19]. Nu există indicaţii în literatură care să se refere la dozarea acidului glucoheptonic şi a sărurilor sale. În cele ce urmează se vor analiza pe scurt metodele descrise.

Metoda Zussman, reluată de Mehltretter şi colaboratori 1[7], se bazează pe relaţia care există între cantitatea de acid aldonic sau o sare alcalină a sa şi puterea de sechestrare a acestora faţă de ionii de calciu. Deşi metoda pare simplă, încercările de a o reproduce, chiar în condiţiile lipsei unei interferenţe cu alte substanţe, au demonstrat dependenţa relaţiei, conţinut acid aldonic — putere de sechestrare, de o serie de parametri ca: alcalinitatea mediului, viteza operaţiei de titrare sau durata analizei. Toate aceste constatări au dus la concluzia că puterea de sechestrare este mai degrabă o proprietate intrinsecă a soluţiilor de sechestrant decît a sechestrantului însuşi, ceea ce ne determină să atribuim acestei metode analitice mai mult o valoare orientativă.

O titrare directă a acizilor aldonici cu hidroxid, în soluţie apoasă, nu se poate face deoarece în

aceste condiţii acizii sînt preponderent lactonizaţi [18, 19], iar punctul de echivalenţă apare înainte de hidroliza completă a lactonei:



Pentru a se evita acest inconvenient, se aplică titrarea indirectă [1] care constă în folosirea unui exces de hidroxid de sodiu în scopul deplasării complete a echilibrului către sarea de sodiu a acidului şi titrarea excesului de bază în mod uzual.

În practică, în majoritatea cazurilor se utilizează săruri ale acizilor aldonici cu diferiţi cationi (calciu, sodiu etc.). În principiu, dozarea acestor săruri se poate face fie ca atare, fie sub formă de acizi, dar, în acest caz, ei trebuie eliberaţi din sărurile lor. Cele două metode propuse pentru dozarea sărurilor acizilor aldonici urmează, de fapt, aceste două căi.

I. Dozarea sărurilor acizilor aldonici ca acizi (lactone)

1. *Principiul metodei*

Pentru determinarea cantitativă a sărurilor acizilor aldonici, ca acizi, este necesară eliberarea acestora din sărurile respective. Procedeul propus pentru dozarea aldonaţilor pune în libertate acizii, respectiv lactonele, cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

La alegerea schimbătorilor de ioni s-au avut în vedere următoarele aspecte: *a)* să permită o cinetică de schimb rapidă, astfel încît acidul aldonic (respectiv lactona) să nu fie reţinut în porii schimbătorilor, aspect caracteristic schimbătorilor de ioni macroporoşi; *b)* să aibă o capacitate de schimb mare; *c)* să se regenereze rapid. Primele două cerinţe sînt îndeplinite atît de VIONIT-CS-34 (schimbător macroporos puternic acid), cît şi de VIONIT-CC-21 (schimbător macroporos slab acid), dar s-a preferat ultimul deoarece se regenerează mai uşor (cu acid clorhidric sau sulfuric 1N).

2. *Partea experimentală*

2.1. Pregătirea coloanei cu schimbător de ioni. Într-un pahar Berzelius se introduc circa 100 g VIONIT-CC-21 care se spală de mai multe ori cu apă distilată, îndepărtînd granulele mici sau sfărîmate, după care se lasă 24 h sub apă distilată. La partea inferioară a unei coloane cu diametrul de 20 mm, se aşază un strat subţire de vată de sticlă, coloana se umple cu apă distilată şi se introduce schimbătorul de ioni umed care formează un strat de circa 55 cm, ceea ce corespunde la circa 50 g schimbător uscat. Prin coloană se trece încet apă distilată, apoi acid sulfuric 1N (100 cm^3) şi din nou apă distilată, pînă cînd eluentul colectat nu prezintă reacţie acidă.

2.2. Generarea acizilor (lactonelor). Într-o fiolă de cîntărire se introduce o cantitate determinată de aldonat de sodiu. Se dizolvă în apă distilată şi se introduce cantitativ pe coloana schimbătoare de ioni. Eluentul se colectează într-un balon cotat. Din motive legate de durata analizei, viteza de trecere trebuie reglată astfel încît întregul volum eluat să parcurgă coloana în maximum 2 h. Nivelul lichidului din balonul cotat se aduce la semn cu apă distilată.

2.3. Analiza conţinutului de acid (lactonă). Din balonul cotat care conţine eluentul se ia cu pipeta o cotă parte şi se introduce într-un pahar Erlenmeyer. Proba se aduce la fierbere pe o sită, menţinîndu-se o fierbere lentă timp de circa 15 min. pentru evitarea interferenţelor produse de dioxidul de carbon şi acidul cianhidric. După răcire, la 70°C, se tratează cu exces de hidroxid de sodiu 0,1 N, cu titru cunoscut, se lasă încă 10—15 min., apoi excesul de hidroxid se retitrează cu o soluţie de acid clorhidric.

2.4. Calcule

$$\text{Glucoheptonat (g)} = (N_1 - N_2).F.248{,}17.0{,}0001.\ V/v$$

$$\text{Glucoheptonat (\%)} = (N_1 - N_2).F.248{,}17.0{,}001.\ V/v.\ 100/m$$

unde:

N_1 este volumul soluţiei de acid clorhidric folosit la titrarea a 25 ml sol. NaOH 0,1 N, ml;
N_2 — volumul soluţiei de acid clorhidric folosit la retitrarea excesului de NaOH, ml;
m — masa de probă luată în analiză, g;
V — volumul balonului cotat, cm^3;
v — volumul soluţiei luate în analiză, ml;
F — factorul soluţiei de NaOH;
248,17 — echivalentul glucoheptonatului de sodiu.

3. *Alegerea condiţiilor optime, rezultate, reproductibilitate*

Rezultatele prezentate în acest paragraf se referă la determinarea cantitativă a glucoheptonatului de sodiu; rezultate asemănătoare se obţin şi în cazul gluconatului de sodiu sau calciu.

La alegerea condiţiilor de lucru, s-a avut în vedere ca ionii metalici existenţi în soluţie să fie reţinuţi complet, lucru verificat prin absenţa oricărui reziduu la arderea produsului care a părăsit coloana. Ca parametri de cercetat s-au ales: cantitatea de eluent colectată, viteza de trecere prin coloană şi mărimea probei.

Analizînd rezultatele cuprinse în tabelele 1—3 se constată că, într-un volum de 200—250 ml eluent colectat, se regăsesc peste 99,5% din proba introdusă la analiză, viteza de trecere pentru un schimb corect (probă fără reziduu) este de 100—150 ml/h, iar mărimea probei poate varia între 0,5 şi 5,0 g.

Tabelul 1

CAPACITATEA DE ÎNCĂRCARE CU IONI DE SODIU A COLOANEI DE SCHIMBĂTORI LA TRECEREA GLUCOHEPTONATULUI DE SODIU

Nr. exp.	Cantitatea de sare introdusă, g	Reziduu la calcinarea acidului colectat, mg
1	10	35
2	6	4
3	5	absent

Tabelul 2

VARIAŢIA PROPORŢIEI DE ACID CARE PĂRĂSEŞTE COLOANA ÎN FUNCŢIE DE CANTITATEA DE ELUENT COLECTAT*

Nr. exp.	Cantitatea de sare introdusă, g	Cantitatea de eluent colectată, ml	$\frac{\text{Acid colectat, moli}}{\text{Sare introdusă, moli}} \cdot 100$
1	0,5	50	62,4
2	0,5	100	89,3
3	0,5	150	99,2
4	0,5	200	99,9
5	5,0	150	86,2
6	5,0	200	98,5
7	5,0	250	99,8
8	5,0	300	99,7

* Colectarea a avut loc cu o viteză foarte mică, întreaga cantitate fiind culeasă în circa 300 min.

Tabelul 3

VARIAŢIA REZIDUULUI DE CALCINARE ÎN FUNCŢIE DE VITEZA DE ELUŢIE

Nr. exp.	Timpul de eluţie, min.	Cantitatea de sare introdusă, g	Reziduu la calcinarea acidului colectat, mg
1	50	0,5[a]	8,5
2	80	0,5[a]	0,3
3	120	0,5[a]	absent
4	60	5,0[b]	14,2
5	100	5,0[b]	1,8
6	150	5,0[b]	absent

a — S-au utilizat 200 ml eluent; *b* — s-au utilizat 250 ml eluent.

În aceste condiţii, au fost efectuate un număr de determinări ale conţinutului de glucoheptonat de sodiu, rezultatele fiind cuprinse în tabelul 4. Glucoheptonatul de sodiu cristalizează cu două molecule de apă, iar rezultatele cuprinse în tabel se referă la conţinutul de sare de sodiu pură din probă (conţinutul teoretic într-un dihidrat pur este de 87,32%). În coloana a 2-a se prezintă rezultatele obţinute pe o probă de glucoheptonat purificat, în prealabil, prin trei recristalizări din metanol-apă (1:1), iar coloana a 4-a reprezintă analize efectuate asupra unei probe de puritate tehnică. Datele din această coloană au fost raportate la valoarea de 82,02% obţinută prin scăderea din valoarea teoretică a conţinutului de carbonat de sodiu (5%) şi glucoză (0,3%) determinate independent.

Tabelul 4

DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE GLUCOHEPTONAT DE SODIU OBŢINUT SUB FORMĂ DE ACID, PRIN TITRARE INDIRECTĂ

Nr. crt.	Glucoheptonat de sodiu[a], %	Eroare %	Glucoheptonat de sodiu[b], %	Eroare, %
1	87,51	+0,22	82,01	−0,01
2	87,85	+0,61	82,40	+0,46
3	87,00	−0,37	81,91	−0,13
4	87,43	+0,13	82,32	+0,37
5	86,85	−0,54	82,04	+0,02
6	86,68	−0,73	81,52	−0,61
7	87,30	−0,02	81,86	−0,20
8	86,93	−0,45	82,81	+0,96
9	87,20	−0,14	81,86	−0,20
10	87,40	+0,09	82,75	+0,89

a — Glucoheptonat de sodiu purificat; *b* — glucoheptonat de sodiu tehnic

Această metodă de analiză este exactă şi nu este influenţată de celelalte substanţe prezente în amestec, cum ar fi carbonaţi, cianuri, substanţe reducătoare etc. Abaterile în reproductibilitate nu depăşesc valoarea de 1%. Totuşi, metoda este laborioasă şi nu se pretează la analize de serie, într-un laborator uzinal.

II. Dozarea acidimetrică a sărurilor acizilor aldonici în solvenţi neapoşi

1. *Principiul metodei*

În experimentările de a determina conţinutul de săruri ale acizilor aldonici, în mediu apos, prin metoda acidimetrică, autorii au constatat o variaţie aproape continuă a *p*H, saltul corespunzător punctului de echivalenţă a aldonatului fiind difuz şi greu de localizat, fenomen datorat, în principal, efectului nivelator al apei. În consecinţă, s-a propus folosirea unui solvent neapos. Utilizarea ca solvent a acidului acetic permite aprecierea corectă şi uşoară a sfîrşitului titrării, deci a apariţiei excesului de acid tare (titrantul), care este disociat în acest mediu, spre deosebire de acidul aldonic (rezultat din titrare) care, fiind un acid carboxilic, nu este disociat.

Singurul inconvenient al metodei îl constituie interferenţa cu carbonatul de sodiu (care este prezent în multe din mediile pentru care se execută titrările de aldonaţi), dar aplicarea unei corecţii, dedusă dintr-o titrare independentă a acestuia, poate înlătura şi această deficienţă.

2. *Partea experimentală*

2.1. Aparatură. Titrările potenţiometrice s-au efectuat la un potenţiograf automat marca Metrohm Herisau tip E 436, folosind electrod de calomel pentru referinţă şi electrod de sticlă ca detector. Celelalte aparate analitice folosite (pipete, baloane cotate, creuzete etc.) au fost de provenienţă indigenă.

2.2. Alegerea agentului titrant. Ca titranţi pot fi folosiţi atît acidul percloric cît şi cel para-toluensulfonic, cu care se obţin curbe de titrare mai corecte.

Acidul percloric, datorită creşterii potenţialului după atingerea punctului de echivalenţă, duce la curbe de titrare deformate.

2.3. Modul de lucru

a. Titrarea alcalinităţii totale. Într-un balon cotat de 100 ml, se introduc 4—5 miliechivalenţi de aldonat de sodiu solid cîntăriţi la balanţa analitică sau se măsoară o cantitate echivalentă de soluţie concentrată şi se aduce la semn cu acid acetic glacial. Se iau cu pipeta 10 ml din această soluţie, se introduc în cuva de titrare şi se titrează cu o soluţie de acid paratoluensulfonic în acid acetic.

Punctul de echivalenţă se poate pune în evidenţă fie colorimetric, folosind ca indicator cristal-violetul, fie potenţiometric, folosind un titrator înregistrator automat.

b. Titrarea alcalinităţii introduse de carbonatul de sodiu. Corecţia pentru carbonat se face printr-o titrare, acidimetrică uzuală în mediu apos, a unei probe de glucoheptonat. Titrarea se efectuează pînă la treapta bicarbonat, deoarece, în continuare, bicarbonatul titrează împreună cu aldonatul.

c. Calcule. Cantitatea de aldonat conţinută în proba luată în lucru, G, se calculează cu formula:

$$G = N.F.E.5.10^{-5}.100/10 - C$$

unde:

N este volumul soluţiei de acid para-toluensulfonic de 0,05 N, folosit la titrarea potenţiometrică, ml;
F — factorul soluţiei de acid para-toluensulfonic;
E — echivalentul aldonatului;
C — corecţia pentru carbonat, care se calculează cu formula următoare:

$$C = m.n.E/a$$

unde:

m este masa de substanţă luată în analiză pentru determinarea conţinutului de aldonat, g;
n — volumul soluţiei de acid clorhidric 0,1 N, folosit la titrarea carbonului la bicarbonat, ml;
a — cantitatea de probă luată în analiză pentru determinarea carbonatului, g.

Conţinutul procentual de aldonat al probei luate în analiză se determină cu ajutorul formulei:

$$\% \text{ Aldonat} = G/m.100$$

2.4. Rezultate, reproductibilitate

Rezultatele obţinute prin aplicarea metodei, exemplificate în cazul determinării cantitative a glucoheptonatului de sodiu, sînt prezentate în tabelul 5. Probele analizate prin această metodă fac parte din cele două loturi analizate cu ajutorul metodei anterioare (probă purificată prin recristalizare, respectiv probă tehnică). Rezultate similare se obţin şi în cazul determinării conţinutului la sărurile de sodiu şi calciu ale acidului gluconic.

Se observă că rezultatele obţinute conform metodei propuse sînt reproductibile şi precise atît în cazul glucoheptonatului pur cît şi în cazul celui tehnic, abaterea faţă de valoarea de referinţă propusă nedepăşind 1%. Prin comparaţie cu rezultatele metodei anterioare, se observă şi în cazul de faţă lipsa interferenţelor cu substanţe reducătoare (glucoza în acest caz), pentru carbonatul de sodiu aplicîndu-se corecţia menţionată.

Tabelul 5

DETERMINAREA CONŢINUTULUI DE GLUCOHEPTONAT DE SODIU PRIN TITRARE ÎN MEDIU NEAPOS

Nr. crt.	Glucoheptonat de sodiu[a], %	Eroare, %	Glucoheptonat de sodiu[b], %	Eroare, %
1	87,92	+0,69	82,79	+0,94
2	86,49	−0,95	81,96	−0,07
3	86,65	−0,77	81,30	−0,88
4	87,22	−0,11	82,68	+0,80
5	88,12	+0,92	82,21	+0,23
6	87,78	+0,53	81,83	−0,23
7	87,53	+0,24	81,37	−0,79

a — Purificat prin recristalizare; *b* — tehnic.

III. Concluzii

Au fost descrise dezavantajele metodelor propuse în literatură pentru determinarea conţinutului de acizi aldonici sau a sărurilor acestora, dezavantaje pentru înlăturarea cărora au fost elaborate cele două metode de analiză descrise. Prima metodă, de titrare a acizilor aldonici puşi în libertate din săruri cu schimbători de ioni, este o metodă precisă, nefiind influenţată de prezenţa impurităţilor care însoţesc aldonaţii (substanţe reducătoare, carbonaţi, cianuri alcaline etc.), dar este laborioasă şi greu aplicabilă unor analize de serie. A doua metodă, de titrare acidimetrică în mediu neapos, este simplă, rapidă şi exactă, rezultatele fiind apropiate, prin valorile obţinute, de cele ale metodei anterioare. Nici în acest caz nu apar interferenţe cu substanţe reducătoare (aldoze sau altele asemănătoare), iar corecţia pentru conţinutul de carbonat este uşor de făcut astfel încît metoda poate fi aplicată şi unor amestecuri destul de complexe.

Bibliografie

1. PRESCOTT, F. J., SHAW, J. K., BILELLO, J. P. şi CRAGWELL G. O., Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 3, 1953, p. 338.
2. * * * Brevet Cehoslovacia, nr. 146649, 1972.
3. * * * Brevet Africa de Sud, nr. 670588, 1968, C. A., **70**, 1969, 31679a.
4. * * * Brevet S.U.A., nr. 4388205, 1983.
5. * * * Brevet S.U.A., nr. 3084188, 1963.
6. HODGE, J. E., NELSON, E. C. şi MOY, B. F., J. Agric. Food Chem., **11**, 1963, p. 126, C. A. 58, 1963, 13085d.
7. * * * Brevet Cehoslovacia, nr. 189519, 1982.
8. DE BARBOZA, M. şi DA SILVA, C. P. G., Publ. IPEN 1983, p. 58, C. A. **101**, 1984, 198164b.
9. * * * Brevet S.U.A., nr. 3666667, 1972.
10. * * * Brevet S.U.A., nr. 3705856, 1972.
11. * * * Brevet S.U.A., nr. 3715292, 1973.
12. * * * Brevet S.U.A., nr. 4233124, 1980.
13. * * * Brevet S.U.A., nr. 4356067, 1982.
14. * * * Brevet R.F.G., nr. 3238921, 1983.
15. * * * Brevet Anglia, nr. 1605199, 1983.
16. * * * Brevet S.U.A., nr. 4389286, 1983.
17. MEHLTRETTER, C. L., ALEXANDER, B. H. şi RIST, C. L., Ind. Eng. Chem., **45**, 1953, p. 2782.
18. PIGMAN, W., „The Carbohydrates", Press Inc. Publishers, New York 1957, p. 304.
19. STANEK, J., CERNY, M., KOCOUREK, J. şi PACAK, J., „The Monosaccharides", Publ. House of The Czechoslovak Akademy of Science, Praga, 1963, p. 660.

Intrat în redacţie: 31.X.1986

PETRONELA CIORA
LIVIA CORNEA
LUCREȚIA SCHMIDT

Comportarea la coroziune a poliesterilor armați cu fibre de sticlă

CZ:620.193:678.674.

Pentru stabilirea comportării la coroziune a materialelor plastice compozite cu matrice poliesterică termorigidă și armătură din fibre de sticlă, a fost necesară elaborarea unei metodologii de lucru, respectiv, a condițiilor de expunere precum și a criteriilor de evaluare a gradului de rezistență chimică. Prin aplicarea acestei metodologii s-a determinat rezistența chimică a poliesterilor armați cu fibre de sticlă în funcție de structura chimică a rășinii, de natura armăturii și de prezența unor defecte în stratificat.

For the study of the corrosion behaviour of the composites with thermosetting polyester matrix and glass fiber reinforcements, the elaboration of a working method namely of the exposure conditions and of the estimation of the chemical resistance degree was necessary. By this method the chemical resistance of the glass fiber reinforced polyester was determined according to the resin chemical structure, the type of reinforcement and on the presence of failures in the laminate.

Для определения поведении по отношению к коррозии композитных пластических материалов с терможесткой полиэфирной матрицей и арматурой из стеклянных волокон димча необходима разработка рабочей методики, т.е. условий действия среды и критериев оценки степени химической устойчивости. С применением этой методики была определена химическая стойкость полиэфиров, армированных стекловолокном в зависимости от химического строения смолы, от природы арматуры и от наличия дефектов в стратификате.

În condițiile actuale ale dezvoltării științei și tehnicii, înlocuirea materialelor tradiționale cu materiale neconvenționale, avînd caracteristici tehnico-funcționale și economice superioare, a devenit necesitate în toate ramurile economiei.

Materialele plastice compozite cu matrice poliesterică termorigidă și armătură din fibre de sticlă ocupă un loc deosebit de important în construcția de utilaj pentru industria chimică sau alte industrii cu grad de coroziune ridicat, avînd în vedere rezistența chimică bună, prelucrabilitatea ușoară și costurile reduse comparativ cu metalele.

Pentru aceste materiale, un rol hotărîtor în asigurarea rezistenței chimice îl are matricea, respectiv, rășina poliesterică în stare reticulată, armătura din fibre de sticlă asigurînd, în primul rînd, rezistența mecanică, nefiind, însă, de neglijat nici influența sa asupra comportării la coroziune a materialului armat.

Procesele fizico-chimice posibile la contactul cu agentul chimic sînt:

— hidroliza acidă sau bazică a grupelor esterice;

— scindarea oxidativă a dublelor legături reziduale, ambele reacții determinînd degradarea structurii macromoleculare;

— pătrunderea unor solvenți în interstițiile rețelei macromoleculare și gonflarea structurii reticulate.

Aceste procese degradative duc la diminuarea luciului, apariția de fisuri, umflături, în final, delaminarea stratificatului.

În consecință, comportarea la coroziune a stratificatului poliesteric depinde, în cea mai mare măsură, de structura chimică de bază a poliesterului, fiind recomandate catene cu puține grupe esterice per unitatea de lungime și cu grupe laterale care să împiedice steric atacul hidrolitic.

De asemenea, densitatea de reticulare, respectiv, desăvîrșirea reacției de copolimerizare previn, îndeosebi, atacul oxidativ și gonflarea.

Compoziția sticlei pentru armare influențează rezistența la apă și la medii hidrolitice, fiind rezistentă sticla pe bază de borosilicat tratată cu agenți de cuplare care asigură stabilirea de legături chimice între sticlă și polimer.

În prezent, se utilizează o gamă largă de rășini poliesterice la realizarea de stratificate. Alegerea corectă a rășinii presupune teste de coroziune de lungă durată care să reproducă cît mai fidel situația din practică, urmate de evidențierea modificărilor caracteristicilor fizico-mecanice ale probelor. În acest scop s-a elaborat o metodologie standardizată (STAS 11337/1-89, 11337/2, 11337/3-80), care cuprinde metodele de încercare, condițiile de expu-

Ing. PETRONELA CIORA, ing. LIVIA CORNEA și ing. LUCREȚIA SCHMIDT, Centrul de Cercetări pentru Protecții Anticorozive, Lacuri și Vopsele – București. Întreprinderea de Utilaj Chimic – Făgăraș.

Tabelul 1

COMPORTAREA LA ACȚIUNEA ACIDULUI CLORHIDRIC A STRATIFICATELOR POLIESTERICE FUNCȚIE DE NATURA ARMĂTURII DE REZISTENȚĂ CHIMICĂ ȘI PREZENȚA UNOR DEFECTE

Stratificat			Concentrație acid, %							
			30		32		35		37	
			Timp de expunere, luni							
			6	12	6	12	6	12	6	12
NESTRAPOL 495D + 195D	Voal C	microfisuri	△	△	△	×	△	×	△	×
		fără	○	△	○	△	△	×	△	×
	IZOTEX	microfisuri	△	×	×	×	×	×	×	×
		fără	△	×	×	×	×	×	×	×
NESTRAPOL 485T	Voal C	microfisuri	△	×	×	×	×	×	—	—
		fără	○	×	○	×	×	×	×	×
	IZOTEX	microfisuri	△	×	×	×	×	×	×	×
		fără	△	×	△	×	×	×	×	×

Legenda: ○ — recomandat; △ — recomandat limitat; × — nerecomandat

nere (epruvete, temperatură, timp), agenții chimici standard precum și criteriile de evaluare a gradului de rezistență chimică.

1. Lucrări experimentale

1.1. Pentru stabilirea comportării la coroziune a poliesterilor armați cu fibre de sticlă, s-au efectuat ample studii pe stratificatele confecționate cu rășinile indigene de tip bisfenolic-NESTRAPOL 495D + 195D și tereftalic-NESTRAPOL 485T, ambele tipuri de rășini fiind utilizate în mod curent la realizarea barierei anticorosive a rezervoarelor POLSTIF — destinate depozitării și transportului de fluide corosive.

Stratificatele supuse verificărilor s-au confecționat prin procedeul manual, cu un conținut de sticlă de 20—25%, utilizîndu-se pătură de sticlă E precum și armătură de rezistență chimică pe bază de borosilicat de calciu, magneziu și sodiu — voal de sticlă C. Reticularea rășinilor are loc la temperatura ambiantă prin copolimerizare cu stiren în prezența unui sistem de inițiator-accelerator-promotor. Pentru definitivarea acestui proces, stratificatele se supun în continuare unui tratament de postpolimerizare timp de 4 ore, la temperatura de 100°C.

Testele de coroziune au vizat, în primul rînd, agenții chimici standard precum și alte medii solicitate de beneficiarii utilajelor POLSTIF.

Astfel, în cazul verificărilor la temperatura ambiantă, s-a aplicat metoda imersiei totale, iar pentru temperaturi ridicate: 50, 70, 100°C, metoda imersiei pe o singură față în aparate care permit studierea concomitentă a comportării în fază de lichid și de vapori. Duratele de expunere sînt de 1, 3, 6, 12 luni.

În continuare, probele expuse precum și probele martor sînt supuse determinărilor de caracteristici fizico-mecanice: aspect, grosime, masă, duritate Barcol, tensiune de încovoiere la rupere. Aprecierea gradului de rezistență chimică, respectiv, încadrarea în cele patru grupe: excelent recomandat, recomandat, recomandat limitat și nerecomandat, se face în funcție de modificările acestor caracteristici comparativ cu probele martor.

Rezultatele obținute pînă în prezent sînt centralizate în diagramele din anexa 1.

Din analiza datelor prezentate în diagrame se constată următoarele:

— Cele două tipuri de stratificate, respectiv, rășini poliesterice, au, în general, comportare similară.

— Stratificatele bisfenolice, pe bază de fumarat de bisfenol A propoxilat, au comportare superioară la acțiunea hidrolitică a bazelor și acizilor concentrați datorită unor particularități structurale, respectiv, numărului redus de grupe esterice pe unitatea de lungime a catenei precum și împiedicărilor sterice exercitate de grupul bisfenolic. În schimb, sînt nerecomandate la solvenți cloruraţi, hidrocarburi aromatice, alcooli, datorită densității de reticulare mai mari.

1.2. În paralel cu experimentările prezentate, avînd în vedere solicitările mari de rezervoare POLSTIF, pentru acid clorhidric concentrat s-a efectuat un studiu la acțiunea acestui mediu, urmărindu-se:

— influența concentrației acidului clorhidric: 30, 32, 35 și 37%;

— influența armăturii de rezistență chimică: voal de sticlă C — import, voal poliesteric saturat — IZOTEX, asimilat în locul voalului de sticlă C;

— influența unor defecte provocate superficial de tip microfisuri — cracuri — asupra rezistenței chimice a stratificatului.

C.C.P.A.L.V. BUCUREȘTI
'unct de lucru I.U.C FĂGĂRAȘ

Anexa 1

DIAGRAME DE REZISTENȚĂ CHIMICĂ

RĂȘINI POLIESTERICE ARMATE CU FIBRĂ DE STICLĂ

LEGENDA

◎ Excelent recomandat
○ Recomandat
△ Recomandat timp limitat max. 6 luni
× Nerecomandat

MEDIU CHIMIC / TEMPERATURA / CONCENTRAȚIE %		RĂȘINA NESTRAPOL C°	495D+195D	485T
0	1	2	3	4
ACID ACETIC CH_3COOH	25	amb.	◎	○
		50	◎	○
		70	◎	△
		100	×	×
	50	amb.	○	◎
		50	○	△
	75	amb.	○	△
ACID AZOTIC HNO_3	5	amb.	○	◎
		50	○	◎
		70	○	◎
		100	×	×
	10	amb.	○	◎
		50	○	◎
		70	○	◎
	50	amb	○	△
		50	×	×
	60	amb	×	×
ACID CLORHIDRIC HCl.	15	amb	○	◎
		50	○	○
		70	○	○
		100	×	×
	20,4	50	○	△
		70	△	×
	32	amb	◎	○
	37	amb	△	×
ACID CROMIC H_2CrO_4	5	amb	◎	◎
		50	◎	◎
		70	△	◎
	10	amb	○	◎
		50	○	◎
		70	×	○
	30	amb	×	◎
		50	×	○
ACID CITRIC	10	amb	○	○
ACID FORMIC HCOOH	40	amb	○	○
ACID FOSFORIC H_3PO_4	15	amb	○	○
		50	○	○
		70	◎	×
		100	×	×
	50	amb	○	○
		50	○	○
		70	○	○
		100	×	×
	80	amb	○	○
		50	○	○
ACID MONOCLORACETIC $ClCH_2COOH$	50	amb	◎	○

0	1	2	3	4
ACID SULFURIC H_2SO_4	25	amb	○	◎
		50	○	◎
		70	○	○
		100	×	×
	50	amb	○	◎
		50	○	○
		70	○	○
	70	amb	○	○
		50	○	○
		70	△	×
	75	amb	○	○
		50	○	×
	80	amb	○	×
		50	△	×
HIDROXID AMONIU NH_4OH	25	amb	◎	×
HIDROXID DE SODIU NaOH	5	amb	○	○
		50	○	×
		70	○	×
		100	×	×
	25	amb	○	△
		50	○	×
		70	○	×
	50	amb	○	△
		50	○	×
CARBONAT ACID AMONIU NH_4HCO_3	17	amb	○	○
CARBONAT DE SODIU Na_2CO_3	10	amb	○	○
		50	○	○
		70	○	○
		100	△	×
	17,8	amb	○	○
		50	○	○
	32	50	◎	○
CLORURA DE SODIU NaCl	26	amb	○	○
		50	○	○
		70	○	○
		100	△	×
HIPOCLORIT DE SODIU NaOCl	5,25	amb	○	○
	9	amb	○	△
SULFAT DUBLU DE ALUMINIU SI POTASIU $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	7	amb	○	○
		50	○	◎
		70	○	○
		100	△	×
APA DISTILATA	pH 6	amb	○	○
		50	○	◎
		70	○	◎
		100	△	×
APA OXIGENATA H_2O_2	30	amb	△	◎
BENZINA USOARA	interval distilare 60–90°C	amb	○	○
MOTORINA	STAS 10207/1-76	amb	○	◎
		50	○	○
TOLUEN $C_6H_5-CH_3$	d = 0,87	amb	×	◎
WHITE SPIRT		amb	○	◎
		50	×	○
PERCLORETILENA $CCl_2=CCl_2$	pa	amb	×	○
TETRACLORURA CARB CCl_4	pa	amb	×	○
ALCOOL ETILIC C_2H_5OH	70	amb	○	◎
	96	amb	○	○
	99,9	amb	×	×
METIL-ETIL-CETONA	p.a	amb	×	×
ACETAT DE ETIL	pa	amb	×	×
TRICLORETILENA	pa	amb		×

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Din analiza acestor rezultate se constată următoarele:

— pentru acid clorhidric, concentrația maximă 32%, sînt recomandate numai stratificatele confecționate cu voal C, timp de maxim 6 luni;

Tabelul 2

COMPORTAREA LA ACȚIUNEA ACIDULUI CLORHIDRIC A UNOR ARMĂTURI DE REZISTENȚĂ CHIMICĂ

Material de armare	Timp de verificare, zile	HCl, 30%		HCl, 32%		HCl 35%		HCl, 37%	
		modificare aspect	modificare masă, %	modificare aspect	modificare masă, %	modificare aspect	modificare masă, %	modificare aspect	modificare masă, %
Voal C	14 zile	nu apar	1,44	nu apar	1,51	nu apar	1,90	nu apar	5,22
	30 zile	nu apar	2,45	nu apar	2,41	nu apar	4,18	nu apar	9,24
	90 zile	nu apar	3,59	nu apar	3,98	nu apar	4,73	nu apar	10,51
Voal IZOTEX	14 zile	—	3,3	—	3,82	—	3,96	—	6,76
	30 zile	—	3,03	—	3,96	—	4,07	—	6,86
	90 zile	matisare	4,16	matisare	5,05	matisare	4,69	matisare	7,52 10,5

— pentru acid clorhidric, concentrații mai mari de 32%, se recomandă numai stratificate confecționate cu rășină bisfenolică NESTRAPOL 495D +195D și armătură voal C, timp limitat de 30 zile;

— prezența microfisurilor determină scăderea stabilității chimice a stratificatului datorită infiltrării mediului chimic prin capilaritate de-a lungul fibrelor de sticlă, deranjînd aderența sticlă — polimer.

De asemenea, s-a verificat comportarea la acid clorhidric a armăturilor de rezistență chimică neimpregnate cu rășină și anume: voal de sticlă C, voal poliesteric IZOTEX.

Armăturile s-au imersat în acid clorhidric la temperatură ambiantă, timp de 14, 30 și 90 zile.

Rezultatele sînt cuprinse în tabelul 2.

Din datele prezentate în tabelul 2 se constată comportarea mai bună a voalului de sticlă C față de voalul poliesteric saturat IZOTEX.

Aceste rezultate confirmă cele prezentate în tabelul 1, respectiv, influența naturii armăturii asupra comportării la coroziune a stratificatului nu trebuie neglijată.

2. Concluzii

Testele de coroziune efectuate au permis stabilirea gradului de rezistență chimică a stratificatelor confecționate cu rășini poliesterice indigene de tip bisfenolic NESTRAPOL 495D + 195D și tereftalic NESTRAPOL 485T. De asemenea, au permis stabilirea influenței armăturii de rezistență chimică asupra comportării la coroziune a stratificatelor din rășini poliesterice.

Pentru creșterea fiabilității utilajului chimic confecționat din rășini poliesterice armate cu fibre de sticlă se impune, pe lîngă alegerea corectă a rășinii, respectiv, materialelor de armare, și asigurarea lipsei defectelor de tip microfisuri, defecte ce pot apare atît în timpul procesului tehnologic de fabricație cît și în exploatare.

Bibliografie

1. POPESCU, I., „Tehnologii neconvenționale", v. I, Ed. Scrisul Românesc Craiova, 1982.
2. * * * Verres et Réfraictaires, Franța, 39, nr. 3, 1985, p. 402.
3. MOȚOIU, M. și PALADE, T., „Rășini poliesterice nesaturate", Ed. Tehnică, București, 1987.
4. MIHALCU, M., „Materiale plastice armate", Ed. Tehnică, București, 1986.
5. TRIFĂNESCU, C., „Materiale plastice. Rezistența la agenți chimici" Ed. Tehnică, București, 1985.
6. SCHUBERT, H. și OSTMANN, B., Plaste Kautschuk, nr. 8, 1987, p. 289.
7. RAUPACH, W. și BEHREND, U., Plaste Kautschuk, nr. 6, 1987, p. 243.

Intrat în redacție: 10.XI.1989

scurte comunicări

GHEORGHE RĂDULESCU, ANCA SIPOŞ, SZILARD SZABO, VICTOR SIPOŞ, MARIA IOANA MOISE, PAUL SZENTGYORGYI

Obţinerea de membrane anionitice eterogene

Cu puţin înainte de anii 1960, cercetătorii de la Universitatea din California (Los Angeles) [1, 2] au descoperit că o membrană din acetat de celuloză poate separa sarea din apă, ceea ce a constituit ulterior baza industriei de desalinizare prin procesul de osmoză [3, 4]. Pornindu-se de la această descope ire s-au realizat noi membrane care au putut fi utilizate la purificarea reziduurilor industriale, în anumite procese alimentare, la producerea clorului şi a sodei caustice, la obţinerea de substanţe chimice de mare puritate precum şi în diferite utilizări medicale.

Din punct de vedere teoretic se poate admite că cea mai mare parte a schimburilor şi separărilor în fază omogenă şi eterogenă îşi găsesc utilizarea prin tehnica membranelor care, de fapt, reproduce ceea ce natura a optimizat la nivelul schimburilor şi penetrării pereţilor selectivi, denumiţi membrane biologice.

Pentru ca transferul componentelor să poată avea loc prin membrană trebuie să acţioneze o forţă motoare [5—10].

În acest context, membranele schimbătoare de ioni şi-au găsit o largă utilizare în procesele electrochimice. Astfel, membranele ionitice joacă un rol deosebit de important în pile de combustie, în analiza electrochimică (senzori electrochimici), în industria clorosodică, în procese de electrosinteză etc.

Rezultatele cercetărilor publicate în ultimii ani asupra membranelor schimbătoare de ioni nu sînt todeauna aplicabile la membranele celulelor cloralcaline deoarece: temperaturile înalte, concentraţiile mari şi densităţile de curent ridicate utilizate în celule modifică puternic performanţele acestor membrane.

O membrană eterogenă schimbătoare de ioni se consideră ca fiind un sistem bifazic format dintr-o răşină ionitică răspîndită într-un liant inert. În general, metodele de preparare se bazează pe amestecarea ionitului fin mărunţit cu liantul inert şi substanţe de umplutură şi, apoi, pe prelucrarea masei obţinute în formă de membrană. În ce priveşte raportul răşină/liant, acesta se alege în aşa fel încît membranele care se obţin să aibă rezistenţă mecanică şi elasticitate suficient de mare precum şi rezistenţă electrică suficient de scăzută. Lianţii utilizaţi sînt foarte diferiţi: polietilenă, PVC, răşini fenolice, ester polimetacrilic, poliizobutilenă, cauciuc sintetic şi natural etc. [11—20].

Conf. dr. ing. GHEORGHE RĂDULESCU, şi dr. chim. MARIA IOANA MOISE, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. PAUL SZENTGYORGYI, Institutul de Tehnologia Izotopilor Moleculari, Cluj-Napoca.
Dr. ing. VICTOR SIPOŞ şi chim. SZILARD. SZABO, Întreprinderea „Napochim", Cluj-Napoca,
Ing. ANCA SIPOŞ, Combinatul de Produse Sodice — Ocna Mureş.

Tabelul 1

DATELE EXPERIMENTALE

Nr. crt.	Denumirea membranei; caracteristici		Membrana PVC fără schimbător	Membrana MA-50/30	Membrana MA-50/15
1	Rezistenţa la tracţiune, daN/cm²	L	176,0	56,5	73,0
		T	163,0	45,9	54,5
2	Alungirea la rupere, %	L	199,0	38,5	9,5
		T	182,0	46,0	6,5
3	Grosimea iniţială, mm		0,13	0,37—0,41	0,22—0,30
4	Grosimea membranei gonflate, mm		0,13	0,43	0,38
5	Conţinut de apă, % (g apă faţă de g membrană uscată):				
	— membrană uscată		0,1	20,9	19,2
	— membrană umedă			17,3	15,8
6	Gonflarea, %		0,0	7,0	7,0
7	Rezistenţa electrică (a unui cm² de membrană), Ωcm²				
	— sol KHH 35%		—	5,9	4,1
	— sol KHH 1N		37,8	16,5	—
8	Conductivitate electrică (x), ms/cm				
	— sol KOH 35%		—	7.3	9,1
	— sol KOH 1N		$34{,}4 \cdot 10^{-3}$	2,6	—
9	Capacitatea de schimb ionic (24 h) mval/cm²		0,0	$3{,}04 \cdot 10^{-3}$	—
	mval/cm³		0,0	$7{,}99 \cdot 10^{-2}$	—

Partea experimentală

Lucrarea a urmărit realizarea unei membrane schimbătoare de ioni (membrană anionitică eterogenă) pe bază de răşini schimbătoare de ioni (anionit), de tipul AT-1 şi PVC, cu utilizări în procese de separare, în electroliză, electrodializă şi în alte procese electrochimice.

Aceste tipuri de membrane pot fi obţinute prin realizarea schimbătorului, protejarea grupei funcţionale, înglobarea acestuia într-o masă polimerică rezistentă în mediile de utilizare. În vederea înglobării anionitului în masa polimerică, în condiţiile impuse de tehnologia de prelucrare, acesta se tratează chimic protejînd în modul acesta grupele funcţionale ale schimbătorului la tratamentul termic la care este supus ulterior.

Membranele studiate se realizează pe bază de PVC plastifiat, stabilizator şi anionit, conform fluxului tehnologic din figura 1.

În tabelul 1 sînt redate unele caracteristici ale membranelor.

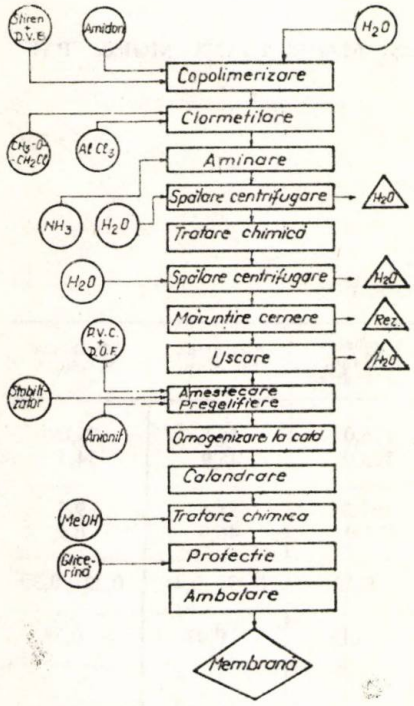


Fig. 1.

Concluzii

Membrana anionitică realizată corespunde, din punctul de vedere al conductivităţii şi rezistenţei electrice, al stabilităţii chimice, al rezistenţei fizico-mecanice şi termice, permiţînd utilizarea ei în unele procese de electroliză, electrodializă sau sinteze electrochimice.

Bibliografie

1. REID, C. E. şi BRETON, E. J., J. Appl. Polymer Sci., **1**, 1959, p. 133.
2. BRETON, C. J. Jr. şi REID, C. E., A.I.Ch.E. Chem. Eng. Symp. Ser., **24**, 1959, p. 171.
3. LOEB, S. şi SOURIRAJAN, S., Brevet S.U.A. nr. 3133132, 1964.
4. LOEB, S., SOURIRAJAN, S. şi WEAVER, D. E., Brevet S.U.A., nr. 3133137, 1964.
5. HWANG, L. T. şi KAMMERMEYER, K., „Membranes in separations", Wyley-Interscience Publ., New York, 1975.
6. SOLLNER, K., J. Phys. Chem., **49**, 1945, p. 47.
7. MEARES, P., (ed.) „Membranes Separation Proceses", Elsevier Publ. Co., Amsterdam-Oxford-New York, 1976.
8. LACEY, R. E., Chem. Eng., (New York), sept., 1972, p. 56.
9. LAKSHMINARAYANAIAH, N., Chem. Rev. **65**, 1965, p. 491.
10. RĂDULESCU, GH., Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **32**, nr. 1, 1987, p. 28.
11. IMOTO, R., KOSAKA, Y. şi SHIMIZU, A., Brevet Japonia, nr. 10123, 1960.
12. FORDHAM, S. şi ZENTTMAN, H., Brevet Anglia, nr. 873520, 1958.
13. WYLLIE, M. R. J., Brevet S.U.A., nr. 2820756
14. SHAW, R. S. şi HOPKINS, R. P., Brevet S.U.A., nr. 3024207, 1962.
15. PATNODE, H. W. J. şi WYLLIE, M. R. J., Brevet S.U.A., nr. 2614976, 1952.
16. MATEROVA, E. A. şi BELINSKAYA, F. A., Uspekhi Khim., **30**, 1961, p. 916.
17. PASKOV, A. B., SALDADZE, K. M., SEMEONOVA, E. I. şi PUCHKOVA, I. A., Plast. Massy, **11**, 1965, p. 39.
18. STOENCIU, A., Mat. Plastice, **17**, 1986, p. 52.
19. LITEANU, C. şi RĂDULESCU, G., „Bazele membranologiei", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
20. SZENTGYÖRGY, P., MĂRGINEAN, I., SZENTGYÖRGY, A., RĂDULESCU, G. şi MOISE, M., „Măsurarea conductivităţii electrolitice a unor diafragme", Al VI-lea Simpozion tehnico-ştiinţific „Progrese şi perspective în fabricarea şi prelucrarea fibrelor chimice": Primul Simpozion Naţional de „Membranologie", Săvineşti, Piatra-Neamţ, 1988, p. 92.

Intrat în redacţie: 3.VII.1989

brevete

SUPOZITOARE CU SUBSTANŢĂ USCATĂ DE SPIRULINA PLATENSIS

Brevet RO nr. 96 225

Invenţia se referă la supozitoare cu substanţă uscată de Spirulina platensis, care, în scopul obţinerii unui efect complex cicatrizant, sînt constituite din 0,5 . . . 3 părţi substanţă uscată de *Spirulina platensis* 0,5 . . . 2 părţi *aetheroleum* Millefolii sau 0,5 . . . 2 *aetheroleum* *Cŭamomillae*, compoziţia fiind condiţionată cu adjuvanţi în sine cunoscuţi, de preferinţă unt de cacao, gelatină glicerinată sau grăsimi sintetice neutre pînă la 100 părţi în greutate.

Avantajele supozitoarelor obţinute conform prezentei invenţii sînt:

– se obţin după un procedeu simplu, reproductibil;

– asigură valorificarea superioară a unei materii prime indigene, neconvenţională şi în extrasezon de producere a sa;

– efectul său terapeutic este imediat şi de durată.

Cerere de brevet nr.: 125 208
Data înregistrării: 30.10.86
Data publicării: 27.01.89
Int. Cl.[4]: A 61 K 35/78// A 61 K 9/02

Solicitant; Titular: Centrul de Cercetări Biologice, Cluj-Napoca

PROCEDEU DE OBŢINERE A FURFURILIDENMALONATULUI DE DIETIL

Brevet RO nr. 96 968

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a furfurilidenmalonatului de dietil, din furfurol şi ester malonic, folosind ca mediu de reacţie alcooli inferiori (metanol, etanol, isopropanol) în prezenţă de dietilamină şi acid acetic drept catalizator, prin încălzire la temperaturi cuprinse între 800 şi 95 °C.

Procedeul permite izolarea produsului în stare cristalizată, direct din masa de reacţie, evitînd astfel izolarea prin fracţionare la vid, practicată conform procedeelor cunoscute.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

– asigură obţinerea unui produs de calitate superioară în condiţii tehnologice uşor de realizat, prezentînd o productivitate ridicată;

– realizează reacţia cu randamente bune folosind materiale auxiliare accesibile.

Cerere de brevete nr.: 127 719
Data înregistrării: 4.04.87
Data publicării: 22.04.89
Int. Cl.[4]: C 07 D 307/10

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Situația producției și a consumului de sulf și acid sulfuric pe plan mondial

Datorită cererii mari generate predominant de îngrășămintele cu fosfor, consumul de sulf (sub toate formele) pe plan mondial, în 1988, a fost de 63 mil. t, care a reprezentat o creștere de 6,2% față de 1987. În aceeași perioadă, producția mondială de sulf (în toate formele) a crescut la 61 mil. t. Cea mai semnificativă creștere s-a înregistrat în producția de acid sulfuric (7,3%) și în consumul de sulf nativ (9,0%).

S-au înregistrat, de asemenea, schimbări importante în distribuția pe regiuni a cererii și ofertei de sulf sub toate formele. Astfel, consumul acestuia a crescut cu 7,8% în țările capitaliste, însă numai cu 3,3% în țările din Europa de est și China. Toate regiunile și-au mărit consumul însă creșterea cea mai semnificativă s-a înregistrat în Africa (18,5%), America Latină (12%) și America de Nord (9,6%). În același an, producția de sulf (sub toate formele) din țările capitaliste a crescut cu 3,7%, iar în cele din Europa de est și China, cu 4,7%. Producția cea mai mare s-a înregistrat în Asia (11,7%) și U.R.S.S. (6,3%). Consumul de sulf nativ în țările capitaliste a crescut în 1988 cu 10,2%, la 30,7 mil. t, iar în țările din Europa de est și China, cu 5,6%, în comparație cu nivelul din 1987. Cea mai mare creștere s-a înregistrat în Africa (21,6%), America de Nord (11,8%) și America Latină (9,5%). În aceeași perioadă, producția de sulf nativ în țările capitaliste a crescut cu 4,1% în 1988, ajungînd la 26,9 mil. t. Cea mai mare creștere a producției s-a înregistrat în Asia (17,1%) și Uniunea Sovietică (15,6%).

Tabelul 1

CREȘTEREA CONSUMULUI DE SULF NATIV PE PLAN MONDIAL ÎN ANUL 1988 FAȚĂ DE 1987

Regiune	Mii tone	Schimbări, %
Țări capitaliste	+ 2840	+ 10,2
Europa de vest	+ 196	3,9
Africa	+ 890	+ 21,6
Asia	+ 143	+ 3,2
America de Nord	+ 1293	+ 11,8
America Latină	+ 268	+ 9,5
Europa de est și China	+ 560	+ 5,6
Uniunea Sovietică	+ 450	+ 6,3

În urma declinului producției de acid sulfuric pe plan mondial în anii 1985 și 1986, s-u înregistrat creșteri mari în 1987 și 1988. În 1988, producția a crescut cu 7,3%, la 163,22 mil. t H_2SO_4. Cea mai mare creștere s-a înregistrat în America Latină (17,2%), Oceania (17,1%), Africa (19,6%) și America de Nord (9,9%).

Odată cu creșterea cererii de sulf nativ pe plan mondial, nivelul comerțului internațional a crescut semnificativ în 1988, cu 14%, la 18,93 mil. t, în comparație cu 1987 (tabelul 3). Exporturile din Canada, furnizorul principal pe plan mondial, au crescut cu 11,8%, de la 6,63 mil. t în 1987, la 7,41 mil. t în 1988. Exportul Poloniei a crescut numai cu 2,4%. În termeni procentuali, creșterea cea mai importantă a exporturilor s-a înregistrat în Arabia Saudită. Acestea au crescut

Tabelul 2

SCHIMBĂRI ÎN PRODUCȚIA DE ACID SULFURIC PE PLAN MONDIAL ÎN 1988 FAȚĂ DE 1987

Regiunea	Mii tone	Schimbări, %
Țările capitaliste	+ 9144	+ 8,9
Europa de vest	+ 278	+ 1,1
Africa	+ 2796	+ 19,6
Asia	+ 700	+ 4,1
Oceania	+ 340	+ 17,1
America de Nord	+ 3665	+ 9,9
America Latină	+ 1365	+ 17,2
Europa de est și China	+ 1945	+ 4,0
Uniunea Sovietică	+ 600	+ 2,1

Tabelul 3

COMERȚUL INTERNAȚIONAL CU SULF NATIV PE PLAN MONDIAL, MII TONE

1984	1985	1986	1987	1988
17 856	16 784	16 144	16 609	18 928

de la 759 000 t în 1987, la 1,46 mil. t în 1988. Marocul a fost principalul importator de sulf nativ, înregistrînd în 1988 un import de 2,93 mil. t.

Sulphur, nr. 204, 1989, p. 41.

L.P.

Dezvoltarea industriei de elastomeri termoplastici în Statele Unite

Industria elastomerilor termoplastici din Statele Unite va continua să se dezvolte cu 8—9% pe an pînă în 1992, datorită comercializării cu succes a noilor materiale „Santoprene", a celor olefinice și copoliesterice. Consumul elastomerilor termoplastici din S.U.A. se prevede să crească de la 188 000 t/an în 1987, la 285 000 t/an în 1992. Produsul „Santoprene" este o compoziție de cauciuc termoplastic reticulat de performanță medie, introdus recent de firma Monsanto al cărei consum va crește cu 22% pe an, de la 12 200 t/an, la 33 000 t/an în perioada 1987—1992.

Pe locul doi se situează copoliesterii, care în prezent sînt reprezentați în special de produsul Hytrel al firmei Du Pont. Pe măsură ce apar noi producători și se introduc tipuri mai ieftine, consumul acestor elastomeri termoplastici speciali, cu preț relativ ridicat, va crește de la 11 000 t/an în 1987, la 23 000 t/an în 1992. Cea mai mare categorie de elastomeri termoplastici o constituie produsele stirenice, al căror consum va crește cu 5,4% pe an, de la 90 000 t/an în 1987, la 118 000 t/an în 1992. Piața elastomerilor uretanici, care datează din anii '50, va înregistra o creștere de 3,7% pe an, consumul ajungînd la 30 000 t în S.U.A., în special datorită sectorului de acoperiri.

Piața pentru automobile și camioane constituie unul dintre cei mai mari utilizatori de elastomeri termoplastici, cu 61 000 t/an în 1987, și va crește cu 12% pe an, atingînd 107 000 t/an, în anul 1992. Consumul pe piața de adezivi va scădea cu

7% pe an în perioada de prognoză, datorită costurilor mai reduse ale energiei, care a ajutat solvenţii să-şi recapete poziţia pe piaţă.

Şi în sectorul de încălţăminte cererea va scădea de la 11 500 t/an în 1987, la 9 500 t/an în 1992.

Consumul în industria sîrmei şi cablurilor va creşte doar cu 4,6% pe an datorită concurenţei produselor din PVC şi EPDM.

Utilizările elastomerilor termoplastici pentru furtunuri şi tuburi vor creşte cu 9,3% pe an datorită adoptării rapide, de către industria de specialităţi şi articole de uz general a produsului „Santopren".

European Chemical News, 52, nr. 1361, 1989, p. 13.

L.P.

Industria de cauciuc în U.R.S.S.

Producţia de cauciuc sintetic a crescut în anul 1987 faţă de 1986 cu 2% ajungînd la 2,36 mil. t. Printre sortimente, locul întîi îl ocupă cauciucul poliizoprenic cu o producţie de 942 000 t (tabelul 1). Consumul de cauciuc natural va fi redus în continuare în favoarea unei palete largi de cauciuc sintetic.

Importul de cauciuc natural a fost în anul 1987 de aproximativ 150 000 t, mai puţin cu 10,8% faţă de anul anterior. Au fost construite, în schimb, noi instalaţii de cauciuc sintetic, şi anume: instalaţia de cauciuc butilic la Tobolsk, cu capacitate de 90 000 t/an, instalaţia de cauciuc siliconic la Rustawi şi cea de cauciuc cloroprenic, la Erevan, cu capacitate de 25 000 t/an.

Unităţile de producţie pentru cauciuc sintetic lucrează în ultimii ani în condiţiile marii reforme economice. S-au creat două noi întreprinderi de comerţ exterior independente, care se ocupă cu exportul de cauciuc poliizoprenic şi butilic, precum şi de produse petrochimice. Între timp, s-au întemeiat societăţi mixte cu firme din R. F. Germania, Italia şi Statele Unite.

Tabelul 1

PRODUCŢIA DE CAUCIUC SINTETIC DIN U.R.S.S., MII t

Sortimentul de cauciuc	1986	1987
Poliizoprenic	935	942
Butadienstirenic	646	668
Polibutadienic	328	330
Alte cauciucuri convenţionale	60	50
Policloroprenic	65	68
Butilic	53	54
Nitrilic	70	77
Alţi elastomeri speciali	37	43
Latexuri	126	134
Total	2 320	2 366

Plaste und Kautschuk, nr. 2, 1989, p. 71.

L.P.

Situaţia îngrăşămintelor cu azot în India

În anul 1988/1989, consumul de îngrăşăminte chimice a crescut în India cu 21% iar cel de îngrăşăminte cu azot, cu 23%, faţă de anul precedent. Această creştere a urmat după o stagnare timp de mai mulţi ani, datorită, în special, condiţiilor nefavorabile ale vremii. În anul 1988/1989, producţia a ajuns, astfel, la 6,7 mil. t, în creştere cu 1,2 mil. t faţă de 1987/1988.

Creşterea rapidă a producţiei faţă de consum a condus la o acumulare în stoc, în special de îngrăşăminte cu azot, care la sfîrşitul anului 1987/1988 a ajuns la 2,2 mil. t. Continuarea creşterii nivelului importurilor pînă în 1986/1987 a condus la creşterea stocului. Însă, mărirea consumului în 1988/1989 cuplată cu reducerea importului la cantităţi neglijabile a condus la reducerea stocurilor la 1,5 mil. t la sfîrşitul anului 1988/1989.

În ultimii ani, s-au făcut mari investiţii pentru construirea a şase complexe mari de amoniac/uree pe baza gazelor naturale venite prin conductă de la Bombay precum şi prin conducta care trece prin Bijaipur—Jagdishpur în Utar Pradesh. În anii '90, se prevede o schimbare în industria îngrăşămintelor. În contrast cu poziţia de la mijlocul anilor '80, cînd creşterea producţiei a depăşit mult consumul, în următorul deceniu se prevede o creştere a cererii, care va depăşi producţia. În viitorul imediat, creşterea capacităţilor va fi mai lentă decît în prezent. Astfel, fiind incluse instalaţiile ce vor intra în funcţiune, capacitatea totală a instalaţiilor de uree va creşte cu mai puţin de 500 000 t N între 1989/90 şi 1992/93, în comparaţie cu creşterea de 2,2 mil. t N din 1984/85 pînă în prezent. India are rezerve de gaze naturale abundente, însă exploatarea acestora este abia la început. Construcţia conductei Hazira—Bijaipur—Jagdishpur a avut un rol important în creşterea disponibilităţii de gaze naturale în ţară, însă aprovizionarea rămîne deocamdată limitată. Gradul de utilizare în noile instalaţii de îngrăşăminte a fost îmbunătăţit în anii recenţi, însă, în continuare, această îmbunătăţire va fi împiedicată din cauza restricţiilor în aprovizionarea cu gaze naturale, acestea fiind utilizate mai mult pentru generarea energiei. De aceea, tendinţa este de construire a instalaţiilor în colaborare cu companii din alte ţări. Golful Arab constituie zona principală de colaborare datorită apropierii de India şi a abundenţei rezervelor de gaze naturale, relativ ieftine.

Un studiu recent a estimat că cererea totală de îngrăşăminte chimice va creşte în India la 16—16,5 mil. t s.a. pînă în anul 1994/95. Capacitatea actuală de producţie a instalaţiilor de îngrăşăminte cu azot şi fosfor este estimată la numai 10,5 mil. t. s.a.

Există două posibilităţi pentru a depăşi această situaţie: creşterea producţiei sau creşterea importului. Ambele posibilităţi, însă, întîmpină o serie de probleme. După cum s-a mai menţionat, micşorarea investiţiilor pentru instalaţiile de îngrăşăminte cu azot şi timpul îndelungat pentru dezvoltarea noilor proiecte limitează mărirea producţiei prin noi capacităţi pe termen scurt. Pe de altă parte, creşterea importului de îngrăşăminte cu azot contribuie la epuizarea rezervelor de schimb de valută care au fost deja diminuate. De altfel, guvernul indian are experienţa din ultimii ani că planurile cele mai importante ale Indiei, în special cele referitoare la piaţa ureei, au contribuit adesea la o creştere a preţului. Combinaţia stocurilor mari şi preţul crescut al ureei, din anul 1987, a forţat India să micşoreze cumpărările de pe pieţele internaţionale în anii recenţi.

Importul de uree, de exemplu, a scăzut de la 3,36 mil. t în anul 1984, la numai 845 mii t în 1987/88 (tabelul 1). Poziţia, în ceea ce priveşte importurile de amoniac, este puţin diferită, o creştere a producţiei de îngrăşăminte putînd să conducă la o creştere a importurilor, în funcţie de strategia adoptată. Amoniacul, ca materie primă pentru DAP este în totalitate importat, astfel că cererea pentru amoniacul importat a crescut odată cu creşterea producţiei de îngrăşăminte cu fosfor. Totuşi, din cauză că industria de fosfaţi din India este dependentă de amoniacul şi acidul fosforic importate pentru fabricarea DAP, s-a pus problema dacă este mai convenabil să importe materii prime sau produsul finit DAP. Răspunsul a fost demonstrat recent prin negocierile pentru aprovizionarea cu acid fosforic pentru prima jumătate a anului 1989, timp în care guvernul a luat hotărîrea de a opta pentru importul de DAP pentru completarea cererii. Prin urmare, nu s-a importat de loc amoniac în perioada respectivă. Importul de amoniac pentru restul anului 1989, s-a înviorat totuşi, fiind necesare ~ 500 mii t NH_3 ca materie primă pentru DAP fabricat în ţară, pînă la sfîrşitul anului 1989.

Tabelul 1

EVOLUȚIA IMPORTULUI DE UREE ÎN INDIA, MII T PRODUS

Țara	1984	1985	1986	1987
Total, din care:	3 361	3 212	2 354	845
Olanda	456	277	253	114
România	108	218	200	200
U.R.S.S.	331	347	556	177
Libia	212	—	102	18
Kuweit	238	221	108	—
Arabia Saudită	178	188	149	—
Emiratele Arabe	196	244	101	—

Nitrogen, nr. 181, 1989, p. 20.

L.P.

Creșterea importanței producției de acid sulfuric de la turnătorii

Producția de acid sulfuric pe plan mondial este apreciată în prezent la 152 mil. t H_2SO_4 100%, din care, ~22% s-au produs din surse metalurgice. Datorită reglementărilor stringente legate de protecția mediului înconjurător, producția de acid sulfuric de la turnătorii se prevede să continue să crească în anii '90. Un număr de noi instalații proiectate în scopul opririi emisiilor sulfuroase pe plan mondial se prevede să intre în funcțiune în următorii cîțiva ani. În țările capitaliste, cea mai mare creștere a acestor proiecte se prevede în America de Nord și America Latină, iar dintre țările est-europene, cele mai multe sînt proiectate în U.R.S.S. În Europa de vest, singura creștere potențială reală a producției de acid sulfuric în turnătorii, se va înregistra în cadrul proiectului de cupru Neves Corvo din Portugalia. Studiul de fezabilitate a fost realizat și exploatarea minieră a fost apreciată să înceapă în octombrie 1989, însă nu se știe exact cînd va fi construită instalația de acid sulfuric.

În Suedia, vor fi reduse emisiile de la turnătoria de la Ronnskar, la 5 000 t/an SO_2, prin schimbări în practicile de topire și în consecință, una sau două instalații de acid sulfuric din turnătorie vor fi oprite pînă cînd vor fi completate modificările.

În Asia, se prevede construirea sau extinderea turnătoriilor în paralel cu creșterea controlului emisiilor și mărirea producției de acid sulfuric de turnătorie, pe termen lung. Nu se cunosc detalii legate de proiecte, dar se știe că acestea vor fi realizate în special în India, Indonezia, Malaezia, Filipine și Taiwan.

În Australia, va crește producția de acid în turnătorii prin construirea a două noi instalații. În urma construirii unei noi instalații în cadrul turnătoriei Noranda la Port Kembla, a fost proiectată și o instalație de 640 t/zi H_2SO_4. În plus, se va construi o instalație de acid de turnătorie cu o capacitate de 450 000 t/an.

În Africa, sînt prevăzute dezvoltări neimportante. Numai noul reactor din Palabora, Africa de Sud, este utilat în acest sens. De asemenea, Zambia modernizează industria sa de turnătorie și piața de metale neferoase va rămîne puternică.

Din America de Nord, Canada prevede o dezvoltare puternică a capacităților de producție ale instalațiilor de acid de turnătorie din 1990 pînă în 1994 pentru realizarea planurilor de reducere a emisiilor de SO_2. A fost construită o instalație de 350 000 t/an H_2SO_4 la Rouyn, care s-a apreciat să intre în funcțiune în noiembrie 1989 și o a doua astfel de instalație este programată să intre în funcțiune în 1994. Instalația Copper Cliff va produce 200—300 000 t/an H_2SO_4 cînd va intra în funcțiune, în 1994, în timp ce firmele Electrolytic Zinc și Falconbridge vor pune în funcțiune o instalație cu o capacitate de 100 000 t/an H_2SO_4 în 1992.

În Statele Unite, vor fi construite treptat noi instalații în Arizona și New Mexico cu un înalt grad de utilizare a capacității, însă cea mai mare parte a producției va fi consumată în țară pentru tratarea cu leșie a minereului.

În America Latină, vor fi construite noi instalații de acid sulfuric în cadrul turnătoriilor din Mexic și Chile. În Mexic, în La Caridad, a intrat deja în funcțiune o instalație (în iulie 1988) și producția de acid sulfuric de turnătorie în ultima jumătate a anului 1988 a fost de 100 000 t, iar pentru 1989 este apreciată să crească la 200—300 000 t. În Chile, instalația firmei Codelco Chuquicamata care are o capacitate de 570 000 t/an H_2SO_4, a intrat în funcțiune la mijlocul anului 1988. Firma Codelco va construi încă o instalație de 500 000 t/an H_2SO_4, la El Teniente. Firma Enami are în construcție o instalație de 200 000 t/an la Las Ventanas. Ținînd seama și de numărul mare de proiecte prevăzute pentru 1990, producția totală de acid sulfuric de turnătorie din Chile se prevede să ajungă în 1992 la un total de 1,52 mil. t și în 1997, de 1,85 mil. t.

În Uniunea Sovietică și R. P. Chineză, s-au înregistrat creșteri substanțiale. În Uniunea Sovietică, topitoriile de nichel din peninsula Kola au început construcția unor noi instalații de acid sulfuric. În R. P. Chineză, au fost anunțate planuri de construire a instalațiilor de acid sulfuric de turnătorie la Guixi (800 000 t/an), Tonglin (400 000 t/an) și Gansu (600 000 t/an). În anul 2000 producția din țară se prevede să ajungă la 3,5 mil. t/an H_2SO_4.

O proporție importantă din producția mondială de acid sulfuric de turnători devine disponibilă pentru comerțul internațional, deoarece adesea este localizată în zona cu posibilități de consum mai limitate. Într-adevăr, numai cu cîțiva ani în urmă, se prevedea că importante cantități de acid de turnătorie vor fi disponibile din Chile la începutul anilor '90. Perspectivele actuale, însă, s-au schimbat în bună parte. În timp ce producția se prevede să crească considerabil în următorii cîțiva ani, aceasta va fi folosită în bună parte, în multe țări producătoare, pentru consumul intern. Astfel, disponibilul pentru comerț internațional va fi mult mai mic decît s-a prevăzut cu cîțiva ani în urmă. În multe țări producătoare, s-au dezvoltat în ultimii ani o serie de industrii consumatoare de acid sulfuric. Exportul de acid al acestor țări va scădea simțitor. În S.U.A., odată cu creșterea disponibilității de acid de turnătorie, firmele IMIC Holdings Incorporated și Freeport Mc MoRan Resource Partner (FMRP) au formau o firmă comună Sulphuric Acid Trading Company (SATCO) care are în prezent o instalație în funcțiune, punct terminus, de 54 360 t H_2SO_4 în Tampa, Florida. S-a apreciat ca la sfîrșitul anului 1989 capacitatea la punctul terminus să fie de 400 000 t H_2SO_4, iar în 1990 se prevede să crească la 700 000 t H_2SO_4 pe baza unor contracte pe termen lung deja încheiate cu consumatori din Florida. Într-un al doilea proiect, firma Boliden a achiziționat punctul terminus Western Fuel la Port Sutton, în Tampa și instalația de depozitare a acidului sulfuric a fost deschisă în iunie. Unul din cele șase rezervoare a fost pus la dispoziție pentru depozitarea a 25 000 t H_2SO_4 și cel de-al doilea a fost pregătit pentru încă 13 000 t produs.

Sulphur, nr. 204, 1989, p. 20.

L.P.

Cererea de cauciuc sintetic pe plan mondial

Cererea de cauciuc sintetic pe plan mondial se prevede să crească cu 2% pe an în următorii cinci ani. În anul 1993, cererea de cauciuc sintetic va atinge ~ 11,5 mil. t. Consumul total de cauciuc (sintetic și natural) va crește în medie cu 2% pe an față de nivelul din 1989, de 15,6 mil. t, ajungînd în 1993 la ~ 17,2 mil. t.

În perioada 1989—1993, consumul de cauciuc sintetic al țărilor capitaliste va crește în medie cu 1,8% pe an, iar al țărilor din Europa de est și China, cu 2,1% pe an.

Consumul de cauciuc butadienstirenic, care a avut cea mai mare pondere pe piața cauciucului sintetic, de 34,9% în 1988, va fi limitat la o creștere de 234 000 t, între 1989—1993. Consumul de latex carboxilat, constituind 15,4% din piața de cauciuc sintetic, precum și cauciucul polibutadienic, deținînd 16,1% din piață, se prevede să rămînă la acest nivel în următorii ani.

Perspectivele privind consumul de cauciuc etilen-propilenic (EPDM) sînt în creștere cu 18,9% față de 1989, ajungînd

la 642 mil. t în 1993. Cifrele privind elastomerul termoplastic nu sînt incluse în prognoză.
Deşi cauciucul sintetic este utilizat foarte mult în agricultură, în industria automobilelor, a produselor industriale şi de consum, sectorul de anvelope a continuat să ocupe un loc important, deţinînd aproximativ 42% din consumul sintetic pe plan mondial în anul 1988. Pentru America Latină se prevede o creştere de 15% a consumului de cauciuc sintetic. Şi în zona Asia/Oceania, consumul va creşte ajungînd la 1,9 mil. t în 1993, ceea ce reprezintă o rată de creştere de 2,7% pe an, între 1989—1993.
În America de Nord, Europa de vest, Africa şi Orientul Mijlociu se estimează creşteri mici. În America de Nord, ratele de creştere între 1989—1993 vor fi de 1,5% pe an. În Europa de vest, Africa şi Orientul Mijlociu, vor fi de 1,3% pe an.
Consumul de cauciuc sintetic în Europa de Est, China şi Asia de sud-est, a fost apreciat la 3,5 mil. t în 1989, iar cel de cauciuc natural, la aproape 1 mil. t.
Cifrele publicate de IISRP (Institutul producătorilor de cauciuc sintetic) arată că Europa de est şi China vor consuma o treime din cauciucul sintetic produs pe plan mondial în 1993.

European Chemical News, 52, nr. 1361, 1989, p. 12.

L.P.

Aliaje de polimeri

În anul 1992, piaţa mondială de amestecuri şi aliaje din polimeri va depăşi 900 000 t/an, crescînd cu 9% pe an, faţă de nivelul actual de 590 000 t.

America de Nord este regiunea cu cel mai mare consum, de 45,5% din total, urmată de Europa de vest (34%), Japonia şi zona Pacificului (cîte ~ 20,5%).
Industria automobilelor a dominat piaţa în toate regiunile menţionate, consumînd 56% din total în 1987. Acest sector va înregistra cea mai mare creştere, de 10,3%, pînă în 1992. Sectorul de maşini şi echipament comercial se va situa pe locul următor, cu 14% din total.

Un studiu care s-a efectuat a arătat că pentru amestecare şi aliere se consacră mai mult efort de cercetare decît pentru oricare altă ramură a chimiei polimerilor. Producătorii de materiale plastice au atins un înalt nivel de sofisticare în combinarea caracteristicilor diferiţilor polimeri care erau consideraţi incompatibili în urmă cu cîteva decenii. Există un număr de stimulente pentru dezvoltarea continuă şi utilizarea mai largă a amestecurilor şi a aliajelor de polimer. Punerea la punct, însă, a unor noi polimeri a devenit prohibitiv de scumpă, iar timpul necesar pentru dezvoltarea unor acţiuni rentabile poate fi de 10 ani sau mai mult. Costurile de investiţii pentru specii noi de polimeri, care necesită de obicei monomeri noi, sînt mari. În plus, s-a constatat că perfecţionarea şi extinderea instalaţiilor existente conduce la rezultate foarte bune. Cunoaşterea proprietăţilor şi caracteristicilor de prelucrare a polimerilor de bază reduce perioada de testare şi de aprobare.

European Chemical News, 52, nr. 1361, 1989, p. 10.

L.P

tehnico-ştiinţifice

Importanţa sulfului ca element nutritiv pentru plante

În afară de hidrogen, oxigen şi carbon pe care planta le procură din apă, din dioxidul de carbon din aer şi din compuşii organici din sol, aceasta mai are nevoie de alte şase elemente care sînt esenţiale pentru metabolismul ei, fiind cerute în cantitate mare, împreună cu o serie de microelemente cerute în cantitate mai mică. Cele şase macroelemente nutritive sînt: azotul, fosforul, potasiul, sulful, calciul şi magneziul, aproximativ în ordinea menţionată, depinzînd uneori de sol, recoltă şi practica agricolă.
Primele trei sînt bine cunoscute ca substanţe nutritive, celelalte au tendinţa de a fi neglijate, cu excepţia cazurilor cînd apar probleme specifice.
În acest articol se insistă asupra sulfului ca substanţă nutritivă.

Sulful nu numai că măreşte conţinutul de proteine şi calitatea furajului şi a altor plante, însă, de asemenea, măreşte conţinutul de vitamină A, creşte conţinutul de ulei în diferite plante oleaginoase (ex. rapiţa) şi în general îmbunătăţeşte calitatea fructelor, vegetalelor şi a ierbii precum şi a altor recolte, ca de exemplu sfecla de zahăr. Este, de asemenea, utilizat în agricultură ca pesticid/fungicid. În plus, sulful şi unii compuşi ai săi sînt utilizaţi pentru condiţonarea solului, schimbînd *p*H-ul în solurile alcaline.

Raportul N:S obişnuit este de 3:1 pînă la 5:1, deşi necesarul depinde de tipul recoltei. Există o gamă largă de surse potenţiale de îngrăşăminte cu sulf, din care unele sînt îngrăşăminte convenţionale şi altele sînt produse specific dezvoltate pentru conţinutul de sulf ca substanţă nutritivă şi pentru caracteristicile acestora de îngrăşămînt. Produsele sînt sub formă de sulfaţi, sulf elementar şi alte forme. Sub formă de sulfat se cunosc: sulfatul de amoniu, superfosfatul simplu şi îngrăşămintele complexe. Excepţia este gipsul. Acesta poate să conţină N, P sau K — în afară de P_2O_2 rezidual dacă provine din prelucrarea fosfaţilor — însă este o sursă ieftină şi convenabilă atît de sulf, cît şi de calciu. Într-o formă sau alta, sulfatul de calciu sau gipsul sînt disponibile în cantităţi mari ca subprodus în producerea acidului fosforic şi unul sau două alte procese chimice ca şi sub formă de diferite tipuri de gaze de fum din operaţiile de desulfurizare. Aceste forme de sulfat conţin sulful în forma chimică în care este cerut de plantă, însă existenţa bacteriei oxidante, de exemplu *Thiobacillus ferro-oxidans*, în multe soluri, face ca sulful elementar să fie de asemenea eficient ca o sursă de PNS. Sulful elementar sub formă de praf este rapid oxidat în sol şi, astfel, devine disponibil plantei. Totuşi se pun probleme de manipulare şi răspîndire a acestei pudre care este, de asemenea, predispusă la explozie şi foc. Din această cauză a fost dezvoltată o formă mai convenabilă de sulf elementar pentru agricultură, şi anume sulf-bentonită. Acest produs este fabricat simplu prin amestecarea sulfului lichid cu argilă bentonitică astfel că produsul poate fi uşor granulat. Produsul conţine aproximativ 90% sulf. Este aplicat pe sol, umezeala produce o expandare a bentonitei, dezintegrînd granulele şi realizînd sulful în sol în formă fin divizată. Combinaţiile sulfului elementar cu alte materiale, ca de exemplu ureea, DAP, SSP şi TSP sînt forme bine cunoscute. Este cunoscută ca eficientă şi combinaţia sulf-rocă fosfatică. De mai mulţi ani, în Australia a fost introdus aşa numitul produs „bio-super".

Produsul este un amestec simplu de rocă fosfatică şi sulf, lucrîndu-se după principiul că în contact cu solul, sulful este oxidat la acid sulfuric care acidulează roca fosfatică „in situ".

Alte produse includ bisulfitul de amoniu, polisulfura de amoniu, tiosulfatul de amoniu şi pirita. Primele trei sînt toate utilizate sub formă lichidă sau de şlam şi deci necesită manipulare şi distribuire speciale. Utilizarea acestora este limitată în aplicări speciale în ţările dezvoltate. Pirita, pe de altă parte, este un material solid care este uşor de manipulat. În contact cu umezeala din sol este oxidată la acid sulfuric şi sulfat. Alegerea formei de sulf depinde, în cea mai mare parte, de natura aplicării individuale şi a circumstanţelor locale.

În unele cazuri, este posibilă o gamă largă de alegeri. În alte cazuri, sînt cerute efecte speciale şi sînt preferate numai unele din acestea.

Un exemplu de efect special este utilizarea piritelor în soluri alcaline şi sodice. În India, probe pe terenuri întinse au dat rezultate bune utilizînd pirite ca sursă de sulf şi totodată ca îmbunătăţitor al calităţii solului. Aceste tipuri de soluri sînt cele mai aride şi semiaride din lume, unde ploaia este mai scăzută decît 50 cm/an şi evaporarea este puternică conducînd la acumularea sărurilor solubile. Aceste soluri au fost considerate nepotrivite pentru o recoltă eficientă. Începînd din 1973, s-a început utilizarea piritei indigene cu o mare eficienţă în aceste soluri din India. Pirita este oxidată în contact cu umezeala din sol la acid sulfuric şi sulfat de fier, care nu numai că condiţionează solul, ci, de asemenea, procură elementele nutritive în soluri care sînt deficitare atît ca sulf, cît şi ca fier. Cînd este tratat în acest fel, solul devine productiv şi se adaptează bine la irigarea intensivă a agriculturii. Deficienţa în sulf ca substanţă nutritivă este raportată în prezent în 72 ţări, pe plan mondial şi problemele sînt în creştere. În timp ce pînă acum au fost concentrate multe investigaţii în ceea ce priveşte deficienţa de sulf în ţările cu industrie dezvoltată dependente de o agricultură intensivă, atenţia este în prezent îndreptată spre tipurile de soluri sărace, care încep să depindă de creşterea intensivă a agriculturii în ţările în curs de dezvoltare. Asia în special este regiunea cu cel mai mare necesar de sulf ca substanţă nutritivă pentru plante, desigur în directă legătură cu agricultura intensivă pe bază de azot din anii recenţi. Raportul N:S (ca subtanţă activă aplicată în 1984) a fost cel mai înalt în Asia, în medie peste 10:1 faţă de alte zone pe plan mondial. În Bangladesh a fost de 50:1, deoarece 90% din terenul agricol este deficient în sulf. În Indonezia, Thailanda, Filipine şi sudul Chinei problemele de deficienţă sînt încă mari, în timp ce în India s-a menţionat sulful ca al patrulea element nutritiv necesar terenurilor agricole. Necesarul total de sulf în Asia este de aproximativ 4 mil. t/an faţă de cererea mondială de aproximativ 6,3 mil. t/an în 1985.

În anul 2000 se prevede o cerere de îngrăşăminte compuse PNS (cu fosfor, azot şi sulf), de 11,7 mil. t/an, din care 6,9 mil. t pentru Asia. În America Latină, cererea se prevede să ajungă la 1,8 mil. t iar în America de Nord, unde nivelul sulfului nativ în sol este scăzut, se prevede o cerere de PNS de 1,7 mil. t.

Fertilizer International, nr. 279, nov. 1989, p. 41.

L.P.

Procedeul Snamprogetti de obţinere a ureei

Ureea se obţine, în acest procedeu, din amoniac şi dioxid de carbon utilizînd procesul de stripare a amoniacului. Amoniacul şi dioxidul de carbon reacţionează la 150 bari pentru a se obţine uree şi carbamat de amoniu. Conversia în reactor este foarte înaltă datorită raportului favorabil NH_3/CO_2 de 3,5:1 şi temperatura de funcţionare 185—190°C. Aceste condiţii presupun probleme de coroziune. Carbamatul este descompus în trei stadii, la diferite presiuni: convertizorul la aceeaşi presiune ca şi a reactorului, convertizorul la 18 bari şi altul la 4,5 bari.

Reactanţii netransformaţi în uree sînt recirculaţi la reactor prin intermediul unui ejector. Principalul echipament este instalat la nivelul solului. Acesată amplasare este esenţială pentru instalaţiile mari. Recuperările de căldură sînt special dezvoltate în aşa fel ca să existe un consum scăzut de energie. Nici o etapă de finisare nu poate fi cuplată cu sinteza, respectiv peletizarea şi granularea, ambele fiind realizate direct sau via cristalizare. Diferite calităţi de produs (biuret, în funcţie de umiditate, duritate şi dimensiune) sînt obţinute corespunzător cu cererea beneficiarului.

Instalaţia nu are probleme de poluare. Toate gazele din colectoarele de evacuare sînt spălate pe căi foarte eficiente, astfel încît ajung n atmosferă, practic, fără amoniac şi uree. De asemenea, lichidul descărcat poate fi tratat fizic.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de uree sînt următoarele (produs peletizat):

Tabelul 1

Amoniac, kg	500
Dioxid de carbon, kg	735
Abur, 110 bari, 510°C, kg	760
Energie electrică, kWh	21
Apă de răcire, m^3	80

Este inclus aburul de la compresorul de CO_2, de la turbină ca şi de la toate utilităţile pentru tratarea efluentului.

În prezent, sînt 61 de instalaţii pe plan mondial, în funcţiune sau în construcţie, cu capacităţi peste 2 250 t/zi, într-o singură linie.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 114.

L.P.

Procedeul Spheripol de obţinere a polipropilenei (Licenţă Himont Inc. şi Mitsui Petrochemical Industries)

În acest procedeu, homo- şi copolimerizarea au loc în propilenă lichidă, într-un reactor tubular cu buclă. Copolimerizarea prin impact este efectuată într-un sistem de reactoare, în fază gazoasă în strat fluidizat. Nu este necesară îndepărtarea catalizatorului rezidual şi a polimerului amorf şi, de asemenea, nu este necesară secţia de peletizare. Propilena nereacţionată din reactorul cu buclă este evpaorată printr-un sistem de presiune în două trepte şi recirculată înapoi pentru a reacţiona fără a fi tratată. Această fază minimalizează consumul de energie. Procedeul poate utiliza propilenă calitate chimică (95%) în loc de calitatea uzuală pentru polimerizare 99,5%. Randamentul polimerului obţinut este de 30 000 kg/kg catalizator. Polimerul are un indice izotactic de 90 pînă la 99% şi o distribuţie controlată a dimensiunii particulelor.

Procedeul, cu randament înalt şi cu o înaltă stereospecificitate, cu polimerizare în monomer lichid, economiseşte 40% din costul de investiţie în comparaţie cu procedeul de polimerizare în suspensie, convenţional, cu randament scăzut. Eliminarea secţiei de peletizare economiseşte aproximativ 20%. Sînt obţinute considerabile economii în costurile de funcţionare.

Consumurile specifice de materiale şi utilităţi per 1 000 kg polipropilenă sînt prezentate în tabelul 1:

Tabelul 1

Materii prime/utilităţi, U/M	Consumul specific
Propilenă (plus etilenă pentru copolimeri), kg	1 010
Catalizator, kg	0,03
Energie electrică, kWh	120*
Abur, kg	300
Apă de răcire (6°C creştere), m^3	100

* În cazul producţiei de copolimer este necesar un plus de 30 kWh/t.

Instalaţii la scară industrială în funcţiune în prezent pe baza acestui procedeu sînt următoarele: ale firmei Himont Italia la Brindisi, 150 000 t/an, Terni, 180 000 t/an şi Ferrara, 120 000 t/an; Himont S.U.A. la Lake Charles, 340 000 t/an şi Byport, Texas, 360 000 t/an; în Belgia, firma Montefina SA, la Feluy, 180 000 t/an; Canada, la Verennes, 130 00 t/an Also Neste (Finlanda), 120 000 t/an Neste (Belgia), 120 000 t/an; Danubia (Austria), 80 000 t/an; Repsol/TAQSA (Spania), 100 000 t/an; Aristech (S.U.A.), 120 000 t/an; Exxon (S.U.A.), 120 000 t/an; Honam Petrochemical (Coreea), 80 000 t/an; TPP (Taiwan), 60 000 t/an: IPCI (India), 60 000 t/an; TVK (Ungaria), 60 000 t/an.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 109.

L.P.

Selectarea catalizatorilor pentru hidrotratare

Cînd hidrotratarea reziduurilor a fost acceptată cu o atenţie mai mare în anii '60, principalul obiectiv a fost obţinerea păcurii cu conţinut scăzut de

sulf. În ultimii 15 ani, mai mult de 20 de instalații de hidrotratare a reziduurilor au intrat în funcțiune cu o capacitate zilnică de peste 1 mil. barile. Tendința recentă în aceste instalații este oportunitatea hidroconversiei. Scopurile actuale ale hidrotratării reziduurilor sînt următoarele: obținerea păcurii acceptabile din punctul de vedere al poluării mediului înconjurător, pretratarea pentru a restitui reziduurile acceptabile pentru alte procese de conversie (de ex.: în cracarea catalitică a țițeiului greu), conversia la fracții mai ușoare (de ex.: în hidrocracare).

Pentru hidrotratarea catalitică directă a reziduurilor sînt utilizate două tipuri diferite de instalații de prelucrare. Aceste instalații utilizează scheme cu reactor cu flux descendent sau cu fază intermitentă (cu strat fix de catalizator, sau o combinație de strat fix și în mișcare). Articolul descrie selectarea catalizatorului în strat fix și rolul modelării reactorului pentru a defini tipurile și cantitățile de catalizatori care trebuie utilizați în sisteme multi-catalizatori, necesare pentru asigurarea scopurilor specifice.

Influența materiei prime. Fracția grea din barilul de țiței este descrisă în general în termeni de fracționare a acesteia în timpul rafinării inițiale. Fracția reziduală, cu punct de fierbere 343°C de la coloana de distilare atmosferică, se referă la reziduul atmosferic (AR). Dacă reziduul atmosferic este, mai departe, distilat în instalația de distilare în vid, reziduul rezultat este un reziduu de vid (VR). Uleiurile reziduale din barilul de țiței brut conțin o proporție mare de heteroatomi (N, S, O) și, în special, toate metalele (Ni, V, Fe). Aceste componente nu numai că contribuie la problemele de poluare a mediului înconjurător (de ex. poluarea aerului cu SO_x), însă pot produce probleme majore în hidrorafinare și în orice proces însoțitor, în aval, cum ar fi cracarea catalitică. Unele proprietăți ale reziduului atmosferic și în vid sînt prezentate în tabelul 1 pentru fracții selectate, ușoare, medii și grele. Conținutul de metale în reziduu tinde să crească odată cu creșterea fracției grele din țiței.

De exemplu, randamentul reziduului cu conținut de metale din fracția ușoară de țiței este sub 100 p.p.m.w. În fracțiile grele, metalele în UR pot depăși 700 p.p.m.w. Astfel, metalele din VR sînt concentrate mai mult în fracția cu punct de fierbere înalt.

Selectarea catalizatorului. Concentrația înaltă a heteroatomilor (ex. N, S, O) și a metalelor (ex. Ni, V, Fe) de obicei întîlnite în fracțiile grele de țiței, are o mare influență asupra performanței catalizatorului și trebuie, astfel, să fie luată în considerare în timpul alegerii catalizatorului. Dezactivarea permite dezvoltarea catalizatorilor stabili, cu activitate înaltă pentru reziduurile din secțiile de hidrotratare sau hidroconversie. Este în general acceptat că, catalizatorul rezidual se dezactivează prin trei mecanisme: astuparea orificiilor porilor, otrăvirea metalelor, depunerea cocsului. Efectele acestor factori cu performanțe asupra reziduurilor de la hidrotratare pot fi minimalizate ținîndu-se cont de mărimea, profilul, structura porilor și compoziția catalizatorului. Tendința în industria de rafinare pe plan mondial, este de a se adopta straturi multiple de catalizator din cauza varietății scopurilor specifice și a mecanismelor de dezactivare asociate cu hidrotratarea reziduurilor și anume: hidrodemetalizarea (HDM), hidrodesulfurarea (HDS), hidrodenitrogenarea (HDN), conversia asfaltenelor și a reziduului de fund vacuumat.

Astfel de sisteme de catalizatori sînt reprezentate prin diferite procese de hidroconversie a diferitelor reziduuri. Pentru reziduul conținînd o concentrație înaltă de metale, un sistem poate să cuprindă trei catalizatori (un sistem de catalizatori ABC). În acest cadru, stratul de catalizator, „A" întreține activitatea HDM. Catalizatorul „B" întreține uneori activitatea HDM însă mai semnificativ a HDS, în timp ce catalizatorul „C" este responsabil pentru hidroconversie și drept completare a cererii pentru HDS și HDN.

În condițiile obișnuite de hidrotratare a reziduului, metalele îndepărtate din materia de alimentare sînt depozitate în structura porilor catalizatorului ca sulfuri amorfe. Astuparea orificiilor porilor poate rezulta dacă raportul activității intrinsece a HDM față de difuziunea asfaltenelor este înalt — metalele fiind îndepărtate din mediul lor organic înconjurător la nivelul orificiilor porilor, oprind difuziunea speciei de reactant în acești pori.

Dezactivarea datorită otrăvirii metalelor poate să se producă într-o proporție diferită. Otrăvirea metalelor intervine cînd raportul activității intrinsece a hidrometalizării (HDM) față de difuziune este scăzut. Multe specii organice care conțin Ni, V și Fe pot să migreze, mai departe, în interiorul catalizatorului și depunerea pe sulfurile de metale îndepărtate se produce mai uniform pe partea interioară a porilor catalizatorului. Aceste sulfuri de metal (ex. V_2D_3 și Ni_3S_2) nu vor împiedica difuziunea ci mai degrabă otrăvesc sitele de hidrogenare asociate cu catalizatorul.

Rata difuziunii asfaltenelor poate fi influențată prin selecția mărimii profilului particulei de catalizator, structura porilor și compoziția acestuia. Particulele mici de catalizator produc un raport înalt suprafață/volum necesar pentru minimalizarea condițiilor de penetrare, dar generează o scădere de presiune inacceptabilă peste stratul din reactor. Pentru acest motiv, industria de rafinare limitează mărimea catalizatorilor la 0,8 mm sau peste. O metodă prin care se poate împiedica această limitare este prin utilizarea catalizatorilor cu profil (formați). Aceștia își pot permite un raport înalt suprafață/volum, ca cel pentru cei cilindrici, rezultînd astfel un factor cu eficacitate înaltă.

A doua metodă de minimalizare a constrîngerii difuziunii este utilizarea catalizatorilor cu diametrul mare al porilor. Structura optimă a porilor reprezintă un compromis între proprietățile specifice de transport dorite față de difuziunea necesară a intraparticulelor asfaltenice și suprafața catalizatorului. Catalizatorii cu suprafață mică și porozitate înaltă au proprietățile de transport dorite însă funcțiile de hidrogenare (HDS etc.) pot fi otrăvite mai rapid cu

Tabelul 1

Reziduurile	Rand. din țiței, % gr.	S, % gr.	N, % gr.	Ni + V p.p.m.w.	Asfaltene, % gr.	CCR, % gr.
Kuwait AR	50	4,2	0,24	66	6	10
Kuwait VR	25	5,2	0,38	130	12	19
Fracția grea arab. AR	55—60	4,4	0,27	137	16	15
Fracție grea arab. VR	30—35	5,6	0,67	220	21	—
Maya AR	75—85	4,1	0,45	395	20	15
Maya VR	40—45	5,4	0,82	760	32	25

CCR: reziduu carbon-Conradson.

sulfuri de metale. Catalizatorii cu suprafaţă mare, mai puţin poroşi, se dezactivează prin astuparea orificiilor porilor. Pentru hidrotratarea reziduurilor au fost dezvoltate două familii de catalizatori HDM: catalizatori pe bază de oxid de siliciu, cu structură unimodală a porilor, şi catalizatori pe bază de alumină, cu structură bimodală. Materialele pe bază de oxid de siliciu sînt unice în industrie, printre alţi catalizatori. Acestea au o tendinţă mai scăzută de coacere decît materialele pe bază de alumină şi sînt disponibile cu o largă gamă a mărimii porilor. În plus, catalizatorii pe bază de oxid de siliciu pentru HDM posedă un volum total înalt al porilor şi factori de eficienţă înalţi avînd, astfel, o capacitate înaltă de absorbţie. Sistemele pe bază de alumină sînt bimodale pentru serviciile HDM. Difuziunea asfaltenelor prin sistemele de catalizatori bimodali pe bază de alumină este înlesnită prin macropori (> 100 mn diametrul porilor). În alte cazuri, factorii de eficienţă şi volumul total al porilor din acest catalizator sînt foarte înalţi, producînd un depozit mare pentru sulfurile de metal şi, prin urmare, o viaţă lungă de funcţionare.

Deoarece materia primă, necesarul de produs şi de catalizator variază substanţial, a fost dezvoltat un model pe bază de computer pentru identificarea efectelor schimbării catalizatorului, materiei prime şi a parametrilor de funcţionare în cadrul multicatalizatorilor. Acesta reduce numărul şi lungimea studiilor în instalaţiile pilot necesare pentru a face o selecţie optimă. Unul din principalele avantaje ale unui model adecvat într-un domeniu complicat, ca cel al prelucrării reziduurilor, este posibilitatea de a prevedea viaţa de funcţionare a unui sistem de catalizatori cu mai multe straturi.

În practică, instalaţia de conversie a reziduului funcţionează adesea în diverse scopuri (ex. pentru conţinutul de sulf în produs) prin ajustarea temperaturii pentru a compensa dezactivarea catalizatorului. Viaţa de funcţionare este determinată, astfel, prin temperatura maxim admisă. Este clar că extrapolarea datelor existente via un model sigur va fi preferabil în ceea ce priveşte timpul consumat şi costul testelor de viaţă a catalizatorilor. Un alt avantaj al unui astfel de model este posibilitatea de a compara performanţele diverselor sisteme de catalizatori. În acest fel, pentru orice situaţie dată, poate fi determinat sistemul optim de catalizatori.

În scopul aplicării unui model pentru astfel de cazuri, cu suficientă siguranţă, trebuie să existe o bază largă de date şi să conţină ecuaţii logice fundamentale pentru cinetica iniţială şi dezactivarea catalizatorului.

În acest articol este descris modelul numit RESIDS, care satisface condiţiile menţionate.

Hydrocarbon Processing, nr. 9, sep. 1989, p. 57.

L.P.

Procedeu de obţinere a alcoolului butilic secundar

(Licenţă RWE-DEA AG Via Edeleanu GmbH)

Se produce alcool butilic secundar din *n*-butilene via hidrogenare directă. Fracţii de hidrocarburi C_4 cu conţinut de *n*-butilene de peste 80% se amestecă cu un flux de C_4 reciclat şi apă înainte de introducerea în reactorul de hidrogenare care conţine mai multe straturi de catalizatori cu răşini schimbătoare de cationi cu proprietăţi acide şi apă ca fază continuă. Butilenele dispersate în fază supercritică trec peste straturile de catalizatori, înlesnindu-se astfel generarea alcoolului butilic secundar. Efluentul din reactor este răcit, lichefiat şi îndreptat, via instalaţie de distilare spre coloana de debutanizare. Distilatul de hidrocarburi C_4 este reciclat în cea mai mare parte spre reactor; totuşi, o parte din acesta este descărcat pentru îndepărtarea componenţilor inerţi din circuitul hidrogenării. Acest flux C_4 uzat, poate fi reconcentrat pentru reciclare sau utilizat pentru alchilare.

Alcoolul butilic „de fund" conţine, de asemenea, butileter secundar, *terţ*-butanol, hidrocarburi C_4 şi C_3.

Aceste produse secundare sînt îndepărtate din alcoolul butilic secundar printr-un sistem de distilare cuprinzînd două coloane.

Regimul de funcţionare este următorul:
- presiunea în reactor: 50–60 bari
- temperatura în reactor: 150–170°C

Randamentul şi eficienţa procesului:
- conversia *n*-butilenelor: 90%
- selectivitatea conversiei la aclool butilic sec.: 95%
- fluxul de C_4 uzat per tonă alcool butilic sec.: 0,17 t
- alcool butilic secundar brut (conţinînd *terţ*-butil, C_3 etc.) şi fracţii grele, per tonă alcool butilic secundar 0,05 t

Într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an alcool butilic secundar, la limita bateriei, în R. F. Germania, investiţiile şi consumurile specifice per tona de alcool butilic secundar sînt următoarele:
- Investiţii: 700 DM/t/an

Consumuri de materii prime şi utilităţi/t alcool butilic secundar:
- *n*-Butilenă, 92%: 0,96
- Apă demineralizată (inclusiv regenerarea schimbătorilor de ioni): 1,0
- Energie electrică, kWh (condensatori răciţi cu aer, 30°C aer): 180
- Abur, 200 psig., t: 1,5
- Abur, 40 psig., t: 4,5
- Apă de răcire, m^3: 3
- Catalizator şi chimicale, DM: 10

Firma RWE-DEA, AG din R. F. Germania are o instalaţie la Moers, din 1983, cu o capacitate de 60 000 t/an. Este în construcţie o instalaţie de 8 000 t/an în China în cadrul complexului Taizhou Petrochemical care va intra în funcţiune în 1990. În stadiu de proiectare este o instalaţie cu o capacitate de 60 000 t/an, a firmei Yukong Ltd., la Ulsan, Coreea, care va intra în funcţiune în 1991.

Hydrocarbon Processing, nov. 1989, p. 94.

L.P.

Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf

Acidul sulfuric este încă unul dintre produsele importante din industria chimică. Este foarte mult utilizat în industria îngrăşămintelor, dar se foloseşte şi în producerea pigmenţilor, detergenţilor, fibrelor sintetice şi, în special, a nailonului şi în industria de materiale plastice, cum sînt răşinile acrilice. În general catalizatorii utilizaţi în instalaţiile moderne de fabricare a acidului sulfuric se bazează pe vanadiu, ca şi pînă acuma, dar de mai mulţi ani se fac cercetări pentru punerea la punct şi îmbunătăţirea activităţii, geometriei şi durabilităţii lor.

Ultimele cercetări includ noi purtători, schimbări în compoziţia chimică a fazei active şi îmbunătăţiri ale performanţelor la temperaturi joase. Catalizatorii utilizaţi în prezent sînt: BASF, Holdor Topsoe, Monsanto Envirochem, Montedison, Provon Chemicals etc.

Sulphur, nr. 205, nov.-dec. 1989, p. 25.

L.B.

Utilizarea fosfoghipsului după recuperarea pămînturilor rare

Conversia fosfoghipsului în semihidrat şi anhidrit fără fosfat este avantajoasă cînd se utilizează un proces integrat pentru extragerea lantanidelor, recuperarea valorilor de fosfaţi reziduali şi purificarea şi conversia fosfoghipsului. Acest proces face posibil să se obţină următoarele:

— Sulfat de calciu fără fosfat, regenerat, cu o cantitate mică de impurităţi, care se poate utiliza în ciment sau industria de construcţii.

— Lantanide într-o formă concentrată solidă (20% Ln_2O_3). Randamentul de recuperare este de 50%. Semihidratul necesită o perioadă mai mare de dizolvare. În timpul dizolvării lantanidelor, semihidratul cristalizează şi se formează dihidrat. Transformarea în acid sulfuric este terminată în 6 ore.

— Recuperarea P_2O_5 care a pătruns înainte în structura cristalină a fosfoghipsului. Recuperarea mare a P_2O_5 face să crească eficienţa procesului de fabricare a acidului fosforic. Calcule preliminare au arătat că posibilitatea utilizării fosfoghipsului purificat sau a anhidritului combinat cu recuperarea lantanidelor şi a fosfatului poate scădea preţul de cost al producerii lantanidelor, astfel încît procedeul să devină viabil.

Phosphorus and Potassium, nr. 164, nov.-dec. 1989, p. 24.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Datorită creşterii de uree granulată, societatea Incitec va converti instalaţia de producere a ureei perlate de la Gibson Island Australia într-una pentru fabricarea ureei granulate. Instalaţia are o capacitate de 250 000 t/an şi conversia va costa aproximativ 15 mil. dolari australieni.

Nitrogen, nr. 182, nov.-dec. 1989, p. 8.

L.B.

În Bangladesh, societatea Mitsubishi Chemical Industries din Japonia va construi un complex pentru fabricarea amoniacului/ureei în districtul Jamalpur. Acesta va avea o capacitate de 561 000 t/an uree granulată şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Nitrogen, nr. 182, nov.-dec. 1989, p. 8.

L.B.

În Iran, se prevede să se construiască la Mashad o nouă instalaţie pentru producerea amoniacului cu o capacitate de 220 000 t/an şi una de producere a ureei, cu o capacitate de 330 000 t/an. De asemenea, se mai planifică construirea unei instalaţii de uree acoperită cu sulf, cu o capacitate de 90 000 t/an, şi a uneia de producere a sulfatului de amoniu, cu o capacitate de 120 000 t/an.

Nitrogen, nr. 182, nov.-dec. 1989, p. 11.

L.B.

Societăţile Snamprogetti, Chiyoda şi Mitsubishi vor construi în Pakistan, la Machi, o nouă instalaţie pentru producerea îngrăşămintelor. Instalaţia va avea o capacitate de 1 250 t/zi şi va intra în producţie în anul 1991.

Nitrogen, nr. 182, nov.-dec. 1989, p. 12.

L.B.

Societatea Qatar Fertilizer Co. a prevăzut să extindă capacitatea complexului de obţinere a amoniacului/ureei de la Umm Said. Planul prevede creşterea capacităţii instalaţiei de amoniac cu 1 500—1 700 t/zi, capacitatea anuală fiind de 1 800 t/zi, iar pentru uree cu 1 800—2 000 t/zi, capacitatea actuală fiind de 2 000 t/zi.

Nitrogen, nr. 182, nov.-dec. 1989, p. 12.

L.B.

În Coreea de Sud, societatea Uhde din R. F. Germania va construi a doua instalaţie de producere a acidului azotic pe baza procedeului Uhde cu presiune înaltă. Instalaţia va fi amplasată la Inchon va avea o capacitate de 300 t/zi şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Nitrogen, nr. 182, nov.-dec. 1989, p. 12.

L.B.

Societatea Industries Chimiques din Senegal a anunţat intenţia de a extinde instalaţiile de producere a acidului fosforic şi acidului sulfuric de la Darou Khoudoss. Aceste lucrări vor include schimbarea procedeului DIPLO a lui Rhône-Poulenc şi mărirea capacităţii de la 237 500 la 330 000 t/an P_2O_5 acid fosforic şi de la 627 000 t/an acid sulfuric la 858 000 t/an. Lucrările vor fi terminate în anul 1991.

Fertilizer International, nr. 281, ian. 1990, p. 9.

L.B.

Societatea JPMC din Iordania duce tratative cu societăţile National Fertilizer Corporation şi Industrial Promotion Services din Pakistan pentru construirea unui complex de îngrăşăminte care va cuprinde instalaţii pentru producerea a 30 500 t/an TSP, 18 000 t/an SSP, 81 000 t/an NP şi 21 600 t/an NPK.

Phosphorus and Potassium, nr. 164, nov.-dec. 1989, p. 10.

L.B.

Prima instalaţie de compactare a îngrăşămintelor granulate din Filipine a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1989. Instalaţia are o capacitate de 50 000 t/an şi va produce în special 10-10-20 NPK, care se vor utiliza în culturile de tutun.

Phosphorus and Potassium, nr. 164, nov.-dec. 1989, p. 10.

L.B.

Societatea EC va furniza mijloacele financiare pentru un proiect de îndepărtare a cadmiului din roca fosfatică din Togo. În această parte sînt rezerve mari de rocă fosfatică care sînt estimate la 260 mil. t. Această rocă conţine aproximativ 50—60 p.p.m. cadmiu care trebuie scăzut la aproximativ 10—20 p.p.m. pentru ca fosfatul să poată fi competitiv cu alte roci fosfatice.

Phosphorus and Potassium, nr. 164, nov.-dec. 1989, p. 11.

L.B.

Capacitatea de producere a triclorurii de fosfor a Societăţii Mansanto Company se va dubla prin construirea unei noi instalaţii la Luling, La. Noua instalaţie va avea o capacitate de producţie de 72 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1991.

Phosphorus and Potassium, nr. 164, nov.-dec. 1989, p. 11.

L.B.

În India, societatea Harshavardhan Chemicals and Minerals care fabrică îngrăşăminte de superfosfat simplu va construi o nouă instalaţie pentru producerea acidului sulfuric. Aceasta va fi situată în Madhya Pradesh, va avea o capacitate de 55 000 t/an şi va intra în funcţiune în acest an.

Sulphur, nr. 205, nov.-dec. 1989. p. 12.

L.B.

Societatea Pequiven din Venezuela a inaugurat recent noua sa instalaţie pentru producerea acidului sulfuric de la Moron şi se prevede ca în viitor să se producă aici acid fosforic. Noua instalaţie are o capacitate de 750 t/zi H_2SO_4. În acest fel se va reduce importul de materii prime pentru fabricarea acidului fosforic.

Sulphur, nr. 205, nov.-dec. 1989, p. 13.

L.B.

BIOTEHNOLOGIE

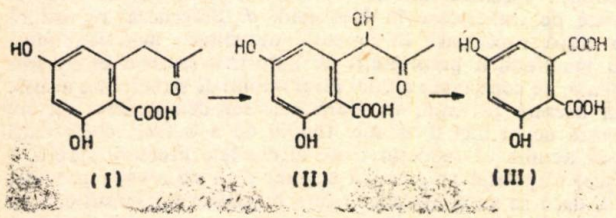
Biogeneza

În modul cel mai general, termenul de biogeneză comportă două laturi: generarea, edificarea unei structuri şi participarea, într-un fel sau altul, a unui sistem viu, biosistem. În raport cu aceste două elemente constitutive, este corect să se reţină că, în realitate, acestui termen atît de simplu în aparenţă, îi corespund, de fapt, un număr apreciabil de noţiuni. Aceste noţiuni reflectă fenomene care sînt numai în parte superpozabile, astfel încît fondul acestui termen, deşi are o anumită unitate, prezintă şi numeroase elemente care ar putea să pară mai particulare. O asemenea situaţie constituie o contradicţie aparentă, dar nu fără precedent şi explicabilă prin complexitatea subiectului. Trebuie să se recunoască un adevăr a cărui ignorare ar limita foarte drastic înţelegerea problemei: termenul acoperă, în realitate, un adevărat domeniu al cunoaşterii fenomenului vieţii. Este deci normal, ca în asemenea situaţie, înţelegerea sensului precis al termenului să necesite precizări, fără însă a putea exista pretenţia de a epuiza un asemenea subiect atît de vast. Schiţarea cîtorva direcţii mai importante este însă posibilă şi ea va fi deci încercată. Pentru aceasta, este potrivit să se prezinte succesiv cîteva dintre sensurile termenului fără a pretinde că ordinea în care se va face această prezentare va reflecta vreun criteriu al importanţei aspectelor prezentate. În privinţa biosistemelor sînt destul de rare situaţiile în care asemenea ierarhizări sînt posibile (şi mai ales erorile excluse). Mult timp în literatură a fost insinuat cu timiditate şi în forme camuflate, de aceea mai mult sugerat, pentru biogeneză, sensul de geneză a sistemelor vii (a biosistemelor). Aceasta, pe de o parte, deoarece se ridica o altă problemă şi mai spinoasă în unele situaţii (definirea noţiunii de biosistem), iar pe de altă parte, apărea dificultatea prezentării procesului apariţiei vieţii. Un asemenea fenomen atît de important, implică atingerea unor principii fundamentale şi, mai ales, a unui fond vast de ignoranţă asupra fenomenului (din care ignoranţă nici astăzi se poate spune că am izbutit să ne smulgem). Totuşi, oricît de spinoasă ar fi această chestiune, biogeneza — în sensul de geneză a vieţii — admite cîteva principii generale (mai curînd observaţii care tind să reflecte, imperfect, aceste principii). *a.* Biogeneza este un fenomen evolutiv. Ea marchează o etapă superioară a dezvoltării materiei. Acest lucru reiese cu suficientă claritate din faptul că rezultatul ei, apariţia biosistemelor, este caracterizat de o complexitate net superioară celorlalte tipuri de materie, care preced materia vie. Examinînd succesiunea: componente subatomice, elemente, compuşi minerali, compuşi organici şi materie vie, se observă fără greutate un grad tot mai pronunţat de structurare. O asemenea situaţie este caracteristică fenomenelor evolutive. *b.* Biogeneza are un caracter foarte pronunţat de proces informaţional, avînd o trăsătură, care, chiar dacă dezvoltă unele tendinţe ale celorlalte tipuri de materie, o face foarte vizibil. Este vorba de procesul de autostructurare. Biogeneza este fenomenul natural în cadrul căruia sistemul material care se formează prezintă o selectivitate deosebit de mare. Există, în cazul biosistemelor, în cadrul relaţiilor lor cu mediul, o capacitate de refuz (selectivitate) deosebit de ridicată. Materia, energia şi informaţia nu numai că sînt admise cu multă greutate în structura sistemului (şi în raport cu nişte criterii foarte numeroase şi severe), dar, chiar atunci cînd părăsesc biosistemul (mai exact sînt ejectate de acesta), nu o pot face decît în anumite forme şi numai pe anumite căi. Dacă se va asocia acestui tablou, în care complexitatea este atît de evidentă, o anumită trăsătură cinetică — viteză foarte mare cu care au loc procesele — este imposibil să nu apară concluzia că ne aflăm în prezenţa unui aparat informaţional de mare putere. Cîtă diferenţă între materia care intră într-un biosistem şi cea care intră într-un sistem anorganic. Se consideră, de exemplu, o soluţie caldă saturată a unei sări minerale oarecare în procesul răcirii, cînd se va observa formarea unui sistem stabil: cristalul. Singurul criteriu al intrării în sistem este identitatea componentelor, singurul criteriu de excludere din sistem (chiar a solventului) este diferenţa faţă de componente. Condiţia energetică generală este reflectată de scăderea continuă a temperaturii. Fenomenul informaţional cel mai caracteristic îl reprezintă structurarea în raport cu tipul de reţea cristalină (şi nu sînt totuşi foarte multe asemenea tipuri). Parametrii determinanţi ai structurii cristaline sînt şi ei destul de restrînşi, şi, totodată, relativ uşor corelabili sub forma unor relaţii precise. Nu se urmăreşte prin acest exemplu minimalizarea legilor cristalografiei. Din contră, prin sublinierea marii diferenţe de complexitate în raport cu biosistemele, se ilustrează caracterul intens informatizat al biogenezei, sugerînd, în acelaşi timp, unele direcţii ale dezvoltării acesteia în raport cu formele materiale mai simple. *c.* Biogeneza constituie, în acelaşi timp, o continuitate şi o discontinuitate în raport cu evoluţia materiei. Este vorba de o continuitate materială, căci apariţia vieţii nu a avut loc cu alte elemente decît cu cele care există şi azi (deşi nu cunoaştem să se mai repete fenomenul şi în zilele noastre). Există chiar suficiente experienţe care au demonstrat cum, în anumite condiţii, au putut apărea precursorii materiali caracteristici primelor biosisteme. Dar, dacă la nivelul componentelor materiale continuitatea este încă vizibilă, nu acelaşi lucru se poate spune în legătură cu celelalte structuri ale biosistemelor (energetice şi informaţionale). În privinţa acestora, continuitatea nu mai este admisibilă decît din punctul de vedere al unei filiaţii foarte generale. Folosirea foarte intensă şi minuţios dirijată a energiei chimice (şi aceasta numai sub forma anumitor tipuri de compuşi) este o trăsătură foarte caracteristică a biosistemelor care nu se întîlneşte la sistemele înanimate decît accidental şi în mod absolut necaracteristic. Specificitatea proceselor catalitice ale biosistemelor este o dovadă în acest sens şi examinarea fenomenului în paralel cu cataliza chimică a condus deja la cuvenitele concluzii în acest sens. În cazul unui cristal, abaterea de la regula constitutivă a alternanţei ionilor este, în mod obişnuit, un accident. Aceasta poate duce la instalarea unui anumit fel de proprietăţi. În ansamblu, cristalul va dobîndi pe această cale o nouă calitate dar niciodată nu se va putea vorbi despre o anumită organizare internă specifică, despre o structurare cu un sens foarte bine definit. În cazul unui biosistem însă, lucrurile stau în mod absolut altfel. Nu numai că din structura sa vor ieşi sau că în structura sa vor intra unele elemente materiale, dar acestea se vor caracteriza printr-o structură chimică specifică datorită căreia vor avea sensuri privilegiate de translocare în biosistem. *d.* Biogeneza reprezintă o etapă superioară în procesul dezvoltării materiei, adică al manifestării proprietăţii de autostructurare a ei şi, totodată, de conservare a unui nivel minim de structurare atinsă. În această privinţă, în afara oricărei demonstraţii (şi nu există acum nici locul nici timpul de a o face, chiar dacă s-ar admite că se deţin toate elementele necesare spre a o face) răspunsul ar putea fi sugerat prin observaţia generală că, dacă se va considera oricare biosistem (în sensul că oricît de simplu), se va constata că, în raport cu oricare sistem înanimat (oricît de complicat), biosistemul se prezintă ca o structură infinit mai complexă şi mult mai structurată. Ceva mai mult, prin însăşi maniera lor de formare, biosistemele se prezintă ca sisteme autostructurate. Însuşi faptul denotă o complexitate superioară. Acest fapt devine şi mai evident dacă se va considera evoluţia biosistemelor. Pentru biosisteme apare, ca o lege fundamentală a evoluţiei lor, tendinţa de ridicare continuă a complexităţii structurale. Pe plan material, fenomenul este foarte vizibil din punct de vedere energetic, el se poate evidenţia într-o măsură destul de mare, în timp ce din punct de vedere informaţional, fenomenul se face simţit prin rezultatele sale funcţionale neobişnuite (adică prin performanţe deosebit de mari care nu pot apare în absenţa unei complexităţi foarte mari). Structurile materiale ale biosistemelor se cunosc, în general, din punct de vedere energetic şi se pot stabili cel puţin anumite tipuri de structuri (de exemplu, cele electrice în cazul celulei nervoase, la care fiziologia beneficiază de o amplă studiere electrică). În privinţa fenomenului informaţional, în momentul de faţă cunoaşterea este abia la început, percepîndu-se doar efectul global, care este copleşitor, şi ni se pare evident că, pentru biosistem, este vorba de un edi-

ficiu de o complexitate care în momentul de faţă, practic ne striveşte, (sub raportul capacităţilor noastre de a descifra această complexitate structurală). Fără pretenţia de a concluziona sau, mai exact, de a închide discuţia (din contră, cu speranţa, mai curînd, de a fi deschis calea unor reflecţii şi meditaţii) se poate spune că, în acest sens, de geneză a biosistemelor, biogeneza ar trebui considerată în mod corect mai curînd ca un proces de autobiogeneză, avînd în vedere proprietatea biosistemelor de a se autogenera. De altfel, această proprietate are două manifestări distincte.

Autobiogeneza se manifestă odată la formarea biosistemului (care are loc deci prin forţele sale proprii) şi reprezintă aspectul static al noţiunii, în sensul de a se produce la un moment dat, definit în timp şi care în timpul biologic se asociază în noţiunea de naştere a biosistemului. De fapt, însăşi formularea gramaticală (un reflexiv verbal: s-a născut) reflectă în conştiinţa noastră această trăsătură de autoformare a biosistemelor. Fenomenul existenţei biosistemelor impune şi un alt aspect, dinamic, al noţiunii de autobiogeneză, manifestat în faptul că, prin schimbul continuu de materie, energie şi informaţie, pe care biosistemul îl întreţine cu mediul, el se regenerează în fiecare moment.

Acest act de autorecreere este un proces continuu a cărui întrerupere definitivă echivalează cu inexistenţa biosistemului (momentul începerii acestei separări dinamice a biosistemului faţă de mediu fiind cunoscut ca moment caracteristic al biosistemelor sub numele de moarte). Un alt sens al biogenezei este acela de geneză biogenă (adică datorată unui biosistem ca agent de bioconversie) a unor compuşi. Există în acest sens tentaţia de a se face o confuzie între biogeneză şi biosinteză, pornind tocmai de la recunoasterea faptului că, în general, biosistemele îşi realizează evoluţia prin realizarea unor structuri din ce în ce mai complicate. Aceasta este adevărat în cele mai multe situaţii şi constituie regula generală a evoluţiei. Există şi situaţii aparent contrare (vezi evoluţia regresivă) care, însă, nu infirmă regula. Din punctul de vedere al complexităţii structurale, procesele biogenetice pot uneori, în situaţii strict determinate, să urmeze şi calea inversă, a reduceri complexităţiii structurale a unor componente ale biosistemelor. Procesele respective nu sînt întîmplătoare, dovedindu-se faptul că în acele situaţii se izolează sisteme de conversie (enzimatice) special formate pentru a realiza acele procese. Un astfel de exemplu simplu îl reprezintă formarea compusului (III) prin transformarea succesivă a compuşilor (I) şi (II) în metabolismul fungului *Penicillium brevicompactum* [1]. Este de fapt un proces caracteristic de degradare oxidativă:



În realitate, procesele biogenetice degradative constituie o categorie mult mai mare decît ar părea la prima vedere. Ele sînt cel puţin tot atît de importante ca şi procesele biogenetice sintetice, unele căi şi cicluri metabolice din această categorie (biodegradativă) avînd o importanţă capitală pentru existenţa biosistemelor (ciclu Krebs al acizilor tricarboxilici, ciclul Krebs ureogen etc.), În fond, este vorba de un echilibru permanent al celor două aspecte: sinteză şi descompunere, prin care se realizează schimbul de materie (unul din aspectele materiale ale metabolismului) pe baza căruia este posibilă autobiogeneza (aceasta fiind o sumă a proceselor biogenetice desfăşurate în cele două sensuri menţionate).

De fapt, indiferent de sensul proceselor biogenetice considerate, acestea au o mare importanţă atît ca fenomene naturale, cît şi ca aplicaţii ale acestora în industrie (adică în calitate de biotehnologii). Din aceste considerente, care sînt deci de natură teoretică dar şi practică, biogeneza (chiar în sensul ei, să zicem cel mai abstract, adică cel de autobiogeneză) are o importanţă cu totul specială pentru edificarea unei concepţii biotehnologice ştiinţifice şi deci, pentru o practică eficientă în industriile care fac uz de biotehnologii.

O mare importanţă practică revine biogenezei unor materiale atît organice, cît şi minerale, folosite ca materii prime şi care provin din activitatea unor biosisteme. În acest domeniu există două situaţii de principiu şi anume: procese naturale şi biotehnologii, adică procese naturale spontane şi procese naturale dirijate. Din prima categorie fac parte zăcămintele formate prin procese biogene spontane de care noi doar beneficiem şi a căror desfăşurare nu are nimic comun cu voinţa noastră, conştiinţa noastră neavînd decît o funcţiune de reflectare (şi aceea tîrzie şi oricum ulterioară practicii industriale care de fapt a şi determinat o asemenea reflectare). În această categorie intră unele minereuri atît organice, cît şi anorganice cum ar fi de exemplu: petrolul, cărbunii de pămînt, guano-ul şi diatomitul. Examinarea sumară a originii acestor minereuri arată că fiecare dintre exemplele prezentate se caracterizează prin trei elemente: materialul originar, agentul de bioconversie, bioconversia ca proces biogenetic şi zăcămîntul final. O scurtă trecere în revistă a fiecăruia din cele patru exemple va ilustra mai concret situaţia biogenezei ca noţiune (în sensul de proces de formare prin participarea biosistemului — agent de conversie). În cazul petrolului, materialul originar are o structură hetero, genă, el fiind alcătuit atît din resturi vegetale (în special alge)- cît şi animale (nimeni nu poate exclude căderea cadavrelor acestora la fundul mărilor şi, de fapt, porfirinele cu vanadiu elimină acest dubiu) şi de asemenea microbiene (de fapt acestea se adaugă şi ulterior). Etapa bioconversiei este o fermentaţie bacteriană anaerobă şi este un exemplu tipic de biogeneză degradativă. În acest proces, totul decurge spre simplificarea structurii compuşilor (totul tinde să se reducă la compuşi binari: hidrocarburi, chiar dacă se pleacă de la compuşi ternari: zaharuri sau grăsimi, sau cuaternari: proteine, peptide, aminoacizi etc.).

Agentul de bioconversie îl constituie un amestec de populaţii microbiene care au comun doar două elemente: unul propriu şi caracteristic poziţiilor taxonomice (sînt bacterii) şi unul exterior, condiţia de mediu (anaerobicitatea). În fine, al treilea element, produsul final, zăcămîntul: este un produs organic adus la o compoziţie heterogenă dar în general restrînsă ca natură chimică (hidrocarburile). Se poate constata natura simplificatoare a acestui proces: materie primă foarte heterogenă, populaţii microbiene specializate (deşi nu numai o singură specie) şi final produs de o singură natură (hidrocarburi).

Iată un caz de biogeneză cu scăderea complexităţii. Acest lucru ar fi fost mult mai greu de conceput în cazul autobiogenezei. De altfel, în natură scăderea complexităţii poate ajunge la rezultate cu mult mai spectaculoase (a se considera cazul biogazului). În cazul celui de-al doilea exemplu, al formării cărbunilor de pămînt, se porneşte de la un material ceva mai omogen (vegetalele lignocelulozice), conversia este de data aceasta iniţial abiogenă şi rămîne în mod general de această natură. În etapa sa finală, are însă loc şi intervenţia unui proces de bioconversie, respectiv, se desfăşoară şi o anumită metanogeneză. Deşi produsul principal a acestui proces este metanul, cărbunele de pămînt care a trecut prin acest proces, deşi nu s-a tranformat foarte tare, este totuşi, acum, o rocă metamorfică. Ca şi în cazul petrolului, biogeneza are un sens simplificator. Acesta provine din faptul că este vorba şi de procese cu o mare durată de timp, ceea ce impune o prevalenţă a proceselor degradative. O situaţie similară se întîlneşte şi la zăcămintele de guano. Acestea au ca punct de plecare dejecţiile unui mare număr de păsări, al căror singur element comun este ihtiofagia. Aceasta determină un element comun, caracteristic respectivului lanţ trofic, o concentraţie mare de fosfaţi (în special de calciu) care este concentrat în compoziţia peştelui (în special scheletul). Fosilizarea produsului conduce la pierderea progresivă a materialului organic (de care o anumită participare microbiană nu este străină — deci, de asemenea, un proces de bioconversie), astfel încît rezultatul global al procesului biogenetic rămîne un minereu anorganic.

Exemplele în acest sens pot fi încă numeroase (vezi fosilizarea foraminiferelor, calcarul oolitic, recifele coraliere, etc. În fine, un ultim exemplu: pămîntul de infuzori sau diatomitul.

Considerînd diatomitul, trebuie să se precizeze că, în acest caz, începutul procesului este mult mai omogen, fiind vorba de bacterii cu un metabolism foarte dezvoltat al siliciului. Este drept că nu se poate vorbi de un singur taxon [2] dar

totuşi este vorba în această situaţie de o unitate taxonomică. Ceea ce este interesant este faptul că aceasta se caracterizează printr-un metabolism particular, caracteristic, la care evoluţia va mai reveni ceva mai tîrziu (la unele plante). În fine, procesul bioconversiei acestui material (este vorba de populaţiile bacteriene) este un proces necrobiotic iniţiat de însuşi organismul în cauză şi desăvîrşt de altele. Considerarea exemplelor de mai sus, impune atenţiei noastre, de asemenea şi termenul de materiale biogene aplicabil rezultatelor biogenezei. Vorbind despre biogeneza unor zăcăminte şi subliniind că acestea sînt procese biogenetice naturale, deci spontane, trebuie să nu uităm de existenţa proceselor biogenetice dirijate, în sisteme controlate, adică nu referim la biotehnologii. Acestea conduc la multe produse utile a căror enumerare este de prisos să fie făcută. Menţionarea acestor materiale biogene se face din perspectiva importanţei cunoaşterii legilor naturale ale biogenezei, singura cale de a o practica în mod controlat cu succes. De fapt, de multe ori problema care se pune este de a mima procesul natural. Să nu uităm, după unele succese ale metanogenezei ca biotehnologie, că lumea nu se poate împiedica să nu viseze la biotehnologia obţinerii petrolului (dar fără să aştepte scurgerea erelor geologice).

Repetarea rezumativă şi accelerată a etapelor unor procese naturale nu este nenaturală. Natura însăşi a creat precedentul: ontogenia repetă filogenia.

Bibliografie

1. DOERGLER, D. R., NULTON, C. P., BARTMAN, C. D. GOTTLIEB, F.-J. şi CAMPBELL, I. M., Can. J. Microbiol, 24, nr. 12, 1978, p. 1490.
2. PETRESCU, I. şi DRAGASTAN, O., „Plante Fosile", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981, p. 160.

Intrat în redacţie: 2.V,1990

M. ZAMFIR

recenzii

M. T. BECK şi I. N. NAGYPAL: Chemistry of Complex Equilibria. **Chimia echilibrului combinaţiilor complexe.** Ed. Akademiai Kiadó, Budapesta, 1990, 402 pag.

După cel de-al doilea război mondial a apărut un număr impresionant de lucrări legate de echilibrul combinaţiilor complexe. Au fost descoperite multe metode experimentale pentru obţinerea de date cantitative asupra reacţiilor de formare a combinaţiilor complexe şi, totodată, s-au dezvoltat metode de calcul pentru evaluarea constantelor de stabilitate.

Fundamentarea chimiei substanţelor complexe se datorează lucrărilor lui Alfred Werner, care s-a ocupat numai de substanţele complexe mixte, deoarece, la începutul acestui secol, nu apăruseră probleme legate de echilibru sau se găseau într-o fază incipientă. Prima lucrare referitoare la echilibrul substanţelor complexe a fost publicată în anul 1941 de Jannik Bjerrum, care a intuit o metodă generală pentru determinarea constantelor de stabilitate a substanţelor complexe — metal aminele. Mai tîrziu, au apărut metodele pentru determinarea constantelor de echilibru ale substanţelor complexe.

Lucrarea scrisă de doi reputaţi specialişti, primul, membru al Academiei de Ştiinţe din Ungaria, profesor de chimie la Universitatea Kossuth Lajos din Debreţin, iar al doilea, de asemenea, profesor de chimie fizică la Universitatea József Attila din Szeged, este structurată în şapte capitole. După primul capitol, introductiv, mai scurt, cel de-al doilea capitol se ocupă de echilibrul combinaţiilor complexe şi constantele de echilibru. În cel de-al treilea capitol se tratează despre caracterizarea generală a echilibrelor sistemelor combinaţiilor complexe. După o scurtă introducere, se fac referiri la definiţia şi ecuaţiile de bază, transformarea matricelor de compoziţie, descrierea interacţiunii componentelor, funcţia de formare a sistemului complex şi regulile distribuţiei concentraţiei în echilibrul sistemelor combinaţiilor complexe. Metodele experimentale fac obiectul celui de-al patrulea capitol, în care cititorul este introdus în tehnicile de măsurare a proprietăţilor coligative, metode optice, metode NMR şi ESR, calorimetrice, de determinare simultană a echilibrului şi a constantelor cnietice, metode de extracţie, studii de solubilitate, studiul echilibrului schimbătorilor de ioni, potenţiometrie, polarografie şi alte metode. Cel de-al cincilea capitol — evaluarea datelor experimentale — se ocupă de determinarea compoziţiei combinaţiilor complexe formate şi evaluarea computerizată a datelor de măsurare a echilibrului. Penultimul capitol, al şaselea, şi cel mai extins din lucrare, are ca subiect determinarea factorilor compoziţiei şi stabilităţii combinaţiilor complexe metalice. Se descriu solvatarea şi formarea combinaţiilor complexe, numărul de hidratare al ionilor şi stabilitatea combinaţiilor complexe în apă, apa ca un component pentru formarea combinaţiilor complexe, clasificarea combinaţiilor complexe metalice pe baza compoziţiei, efectul chelării şi efectul macrociclic, factorii care determină vitezele constantelor de echilibru, factorii care determină valoarea constantelor de echilibru, corelarea constantelor de echilibru şi condiţiile de echilibru al altor sfere de combinaţii complexe. Cel de-al şaptelea capitol, cel mai scurt — perspective — se referă, enunţiativ, la cele mai importante direcţii, pentru studiul în viitor, a echilibrului combinaţiilor complexe.

La sfîrşitul fiecărui capitol este indicată bibliografia. Lucrarea se încheie cu un apendice în care se dă un exemplu pentru transformarea matricei compoziţiei şi conecţiuni diferenţiale ale funcţiilor r şi p. Un index de titluri şi nume uşurează lecturarea cărţii.

Lucrarea se adresează specialiştilor din chimia anorganică, analitică şi fizică, dar poate fi studiată şi de către studenţii care se pregătesc în domeniile respective.

C. A. COCIAŞU

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Proprietățile termodinamice ale KCl cristalină. Au fost evaluate funcțiile termodinamice ale cristalului de KCl pe baza unui model localizat, caracterizat printr-un pseudopotențial și sume directe pe zona Brillouin. Rezultatele numerice sînt comparate cu datele experimentale disponibile pentru compresibilitatea adiabatică, coeficientul linear de dilatație termică, căldura specifică la volum constant și căldura specifică la presiune constantă. Rezultatele calculate sînt în acord excelent cu datele experimentale.

KWON, T. H., Can. J. Phys., 67, nr. 7, iul. 1989, p. 664.

T.S.

Excitarea disociativă a CF_4 prin impact controlat de electroni. A fost studiată excitarea disociativă a CF_4 prin impact electronic, în condițiile unei ciocniri unice, pentru energii pînă la 600 eV. Spectrul de emisie în domeniul 50—130 nm relevă mai multe particularități cauzate de fragmente neutre sau simplu ionizate, conținînd fluor și carbon. Secțiunile eficace absolute ale acestor mecanisme au fost măsurate la o energie de incidență de 200 eV, iar funcțiile de excitare ale emisiilor cele mai intense au fost studiate pe toată gama energetică. S-a arătat că procesul în cascadă este mecanismul de excitare dominant.

WANG, S., FORAND, J. L. și McCONKEY, J. W., Can. J. Phys., 67, nr. 7, iul. 1989, p. 699.

T.S.

Spectrul Raman al cristalelor Cs_2SeO_4. S-au obținut spectrele Raman ale cristalelor de Cs_2SeO_4 la T = 20 K. S-au observat 23 din cele 24 de moduri externe prezise de un model cu patru unități chimice pe celula de bază. Comparația frecvențelor modurilor externe cu cele obținute în spectrele în soluție indică faptul că sarcina pe SeO_4 este mai mică decît sarcina a doi electroni în fază cristalină. S-a stabilit dependența față de temperatură a spectrului Raman de la 20 la 650 K. Numai în cazul modurilor interne s-a determinat dependența de presiune pînă la 25 kbar și s-au evaluat contribuțiile datorate dilatării volumului și interacțiunilor.

ETHIER, L., MASSA, N. E., BELIVEAU, A. și CARLONE, C., Can. J. Phys., 67, nr. 7, iul. 1989, p. 657.

T.S.

Cercetări pentru punerea în evidență a legăturilor intramoleculare de hidrogen în tiofenoli prin spectre în UV. Au fost înregistrate spectrele de absorbție în UV ale *o*- și *p*-nitrofenolilor, *o*- și *p*-metilsulfoniltiofenolilor și *o*- și *p*-clortiofenolilor în *n*-hexan sau ciclohexan și în etanol și comparate cu cele corespunzătoare metileterilor. Efectul metilării asupra spectrului de absorbție al *o*-nitrotiofenolului nu a indicat legături intramoleculare de hidrogen. Din efectul solventului se poate conclude că, în *o*-nitrotiofenol, legăturile de hidrogen nu există sau sînt foarte slabe. A fost examinată posibilitatea unor anumite condiții geometrice care să satisfacă legăturile de hidrogen intramolecular. Se pare că *o*-metilsulfoniltiofenolul are o configurație mult mai favorabilă pentru formarea legăturilor interne de hidrogen decît *o*-nitrotiofenolul. Datele spectrale indică existența unor legături intramoleculare de H slabe în *o*-metilsulfoniltiofenol. În *o*-clortiofenol pare să existe legături intramoleculare de hidrogen nesemnificative.

BALIAH, V., GOVINDARAJAN, T. S. și GNANASEKARAN, K., J. Indian Chem. Soc., 66, nr. 6, ian. 1989, p. 383.

T.S.

Emisiile UV în vid ale trifluormetanului. Excitarea disociativă a CF_3H prin impact electronic a fost studiată în condițiile ciocnirilor simple, pentru energii incidente pînă la circa 600 eV. Spectrul de emisie prezintă, în regiunea 50—130 nm, anumite caracteristici care provin din fragmente neutre sau fragmente simplu ionizate de fluor și de carbon și, de asemenea, din atomi neutri de hidrogen. Secțiunile eficace absolute pentru emisiile observate au fost măsurate la o energie incidentă de 200 eV, în timp ce funcțiile de excitare pentru emisiile cele mai intense au fost studiate pe toată gama de energie. Pentru linia Lyman α de hidrogen, există două praguri de excitare la 18,4 și 34,0 eV, în timp ce pentru F I (95,5 nm) numai unul la 33,0 eV. Sînt discutate căile posibile de disociere.

WANG, S. și McCONKEY, J. W., Can. J. Phys., 67, nr. 7, iul. 1989, p. 694.

T.S.

Adsorbția diclormetanului pe cărbuni activi și rășini adsorbante. Hidrocarburile clorurate sînt folosite uzual drept solvenți în industria chimică, industria prelucrătoare de lacuri, industria prelucrătoare de grăsimi etc. Multe din ele prezintă, însă, o anumită toxicitate, din care cauză o serie de cercetări se ocupă cu îndepărtarea lor din aer și ape. Autorii au studiat adsorbția diclormetanului din faze gazoase și din soluții apoase, folosind în acest scop diferite tipuri de cărbune activ (WRK 1, R 4 și B 4), precum și adsorbanți polimerici de tip Wofatit (EP 61, Y 77 și Y 59) de fabricație indigenă. S-a constatat că pentru ambele faze — gazoasă și soluție — cărbunii activi au capacitate de adsorbție mai mare la concentrații reduse, pe cînd adsorbanții polimerici adsorb cantități mai mari de diclormetan la concentrații mai mari. Astfel, Y 77 manifestă cea mai mare capacitate de adsorbție (peste 100% în greutate) din faza gazoasă. Au fost stabilite izotermele de adsorbție de diclormetan la −10, 10 și 30°C pentru cei trei cărbuni activi și pentru cei trei adsorbanți polimerici, din fază gazoasă. Din respectivele izoterme au fost construite apoi izostere, din care s-au determinat entalpiile de adsorbție. Acestea s-au situat în domeniul 30—55 $kJ \cdot mol^{-1}$, în funcție de încărcătură. În faza gazoasă, cineticile de adsorbție cresc în ordinea: Y 77 < < B 4 < WRK < R 4 < EP 61 < Y 59, cu durate pentru stabilirea echilibrului între 30 și 1—2 min. În soluții apoase, capacitatea de adsorbție este mai mică decît cea în fază gazoasă. Aceasta pare să fie în legătură cu adsorbția concurentă a apei. Însă la concentrații, respectiv presiuni mari, curbele se apropie. Se pare că în acest domeniu un rol preponderent îl are spațiul de adsorbție hidrofob, existent, și rolul apei nu contează practic. În cazul rășinilor polimere, la adsorbția diclormetanului poate avea rol și prezența sau absența de grupe polare ale rășinii.

RADEKE, K.-H., NOACK, M., JUNG, R., THEMM, G., ALTMANN, H. și HÜNNIG, R., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, ian. 1990, p. 23.

E.B.

Adsorbția unor gaze individuale și în amestecuri binare pe sita moleculară 5AZ. În industria chimică și cea prelucrătoare de țiței, la multe procese rezultă amestecuri de gaze de compoziții variabile, pentru a căror separare și purificare sînt aplicate procedee de adsorbție-desorbție. Materialele adsorbante cel mai des folosite sînt zeoliții, în special zeoliții NaCaA. Pentru dezvoltarea unor noi procedee de separare și pentru proiectarea unor adsorbere este necesară cunoașterea încărcării la echilibru a componentelor care trebuie îndepărtate din amestecul de gaze, cît și cinetica de adsorbție în condițiile de lucru. Încărcarea la echilibru a componentelor individuale poate fi stabilită relativ ușor. La amestecuri de gaze, stabilirea este, însă, mai anevoioasă. În prezenta lucrare, autorii au măsurat și au calculat după diferite metode echilibrul de adsorbție pentru CO_2, CH_4 și CO, cum și pentru amestecurile binare CO_2/CH_4 și CO/CH_4 pe un zeolit de tip NaCaA, anume 5AZ, la presiuni pînă la 1,0 MPa și temperatura de 313 K. S-a ajuns la următoarele concluzii: Valorile pentru echilibru în cazul gazelor individuale CO_2, CH_4 și CO pe 5AZ pot fi descrise cu ușurință cu relația lui Langmuir. La amestecul binar CO_2/CH_4, este posibilă o verificare prin calcule a valorilor măsurate recurgînd la relația Markham-Benton și la teoria IAS. În modul acesta, valorile pentru echilibrul amestecurilor pot fi calculate în prealabil din izotermele individuale. La amestecul binar CO/CH_4, verificarea prin calcul a valorilor de echilibru stabilite prin relația Markham-Benton sau prin teorie IAS nu reușește numai cu izotermele individuale. O verificare a datelor măsurate este însă posibilă cu o relație Langmuir modificată după Young și Crowell În acest scop sînt, însă, necesare valorile de echilibru stabilite experimental.

RESCHKE, G., HANNEMANN, J., GIRNUS, I. și STACH, H., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, ian. 1990, p. 20.

E.B.

Studii cu privire la colectanți. XI. Prepararea unor agenți tensioactivi și aplicarea lor drept colectanți de flotație de ioni. Unii agenți tensioactivi specific chelatanți au fost aplicate drept colectoare de flotație de ioni. Importanță prezintă în acest caz, selectivitatea. Foarte atractivi s-au dovedit compușii de incluziune capabili să capteze ioni de metale grele, cum sînt poliaminele ciclice, în special ligantul de tip dianion al dioxopoliaminei ciclice, care formează un complex fără sarcină cu ionii Cu^{2+} și Ni^{2+}. Capacitatea de capturare devine mai eficientă după introducerea în moleculă a unei grupe alchil cu catenă lungă, deoarece ligandul este adsorbit dens la interfața gaz-lichid a bulei, ionii de metale grele concentrîndu-se în spuma de ligand condensat. În articol se discută prepararea și aplicarea drept colectoare la flotația de ioni a unor agenți tensioactivi de tip compuși de incluziune, anume dioxopoliamine ciclice (R_ndoN_4, R_ndoN_5) și poliamine ciclice ($R_{12}N_4$, 2,4R-N_6. L^{S6},$8N_6$). S-au determinat activitățile la suprafață pentru R_ndoN_4 și complecșii R_ndoN_4—Cu^{2+}, unde *n* a fost 12, respectiv 18; ele se situau în domeniul 35—45 dyn cm^{-1}. Relațiile tensiunii superficiale între $R_{12}doN_5$, $R_{18}doN_5$ și complecșii de Cu^{2+} au fost similare cu cele observate la compușii corespunzători cu N_4. Se discută suprafețele moleculare ale agenților tensioactivi în soluții apoase în legătură cu structura compușilor R_ndoN_4 și a complecșilor de Cu^{2+} respectivi. S-a stabilit că ioni de metale grele pot fi flotați cu R_ndoN_4 și R_ndoN_5, fluabilitățile variind cu *p*H-ul soluțiilor. Astfel, valorile cele mai mari pentru Cu^{2+} și Ni^{2+} se găsesc în domeniul de *p*H 10—12, pe cînd pentru Fe^{3+} valorile maxime au fost obținute pentru valori de *p*H în domeniul 6—10. Caracteristici similare au fost găsite în cazul testării $R_{12}N_4$ și a poliaminelor liniare alchilate. Se consideră că la complecșii de Cu^{2+} ai poliaminelor liniare, fluabilitățile se datoresc neutralizării complecșilor cu ioni OH^- în regiunea alcalină, ca și în cazul poliaminelor ciclice $R_{12}N_4$ sau 2,4R—N_6, pe cînd în cazul dioxopoliaminelor ciclice R_ndoN_4 și R_ndoN_5, fluabilitățile se datoresc complexării. Ordinea selectivităților folosind R_ndoN_4 diferă de cea în cazul folosirii R_ndoN_5. Flotația selectivă este atribuită mai mult proprietăților hidrofobe ale complecșilor de metale decît stabilității lor. Selectivitățile la flotația de ioni diferă net de cele la extracție și transport.

YAMADA, K., KOIDE, Y., YAMANOKUCHI, H., OHMURA, M. și SHOSENYI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 9, sept. 1989, p. 2 867.

E.B.

Mecanismul de stabilizare a fotoanozilor din ZnO în soluții cu *p*H mare. Oxidul de zinc (ZnO) este unul din cei mai uzuali fotoelectrozi semiconductori. Recent, autorii au arătat că fotoanozi din ZnO pot fi stabilizați în soluții cu *p*H mare, dar mecanismul stabilizării a rămas necunoscut. Pe de altă parte, fotocoroziunea oxidului de zinc poate găsi aplicații diverse, din care cauză trebuie să se controleze grosinea peliculei de ZnO și viteza fotocoroziunii în timpul procesului de atac. Toate acestea necesită cunoașterea mecanismului fotocoroziunii fotoelectrozilor din ZnO. În prezenta lucrare, a fost studiat efectul *p*H-ului asupra soluției, al potențialului de electrod, al intensității luminii și al agitării soluției asupra fotocoroziunii fotoelectrozilor din ZnO. A fost dezvoltată o tehnică nouă pentru controlul dizolvării fotoelectrodului. Drept fotoelectrozi au fost folosite pelicule subțiri de ZnO depuse pe sticlă acoperită cu SnO_2. Modificarea grosimii peliculei a fost detectată prin observarea unei schimbări a culorilor de interferență. În plus, a fost controlată morfologia suprafeței fotoanozilor, folosind în acest scop un microscop electronic cu baleiaj. S-a constatat că fotocoroziunea fotoelectrozilor poate fi suprimată la un potențial catodic suficient și/sau la o intensitate mică a luminii, precum și prin agitarea soluției. Rezultatele experimentale sînt explicate prin competiția între fotocoroziunea fotoelectrozilor din ZnO și oxidarea ionului hidroxid în soluția de electrolit. Se discută un model propus pentru mecanismul stabilizării fotoanozilor din ZnO.

KIKUCHI, E., ITOH, K., KATON, T. și FUJISHIMA, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 9, sept. 1989, p. 2789.

E.B.

Studii conductometrice asupra $NaBPh_4$ în amestecuri acetonitril-toluen. O teorie completă a fenomenelor chimice din soluții va deveni o realitate numai cînd interacțiunile solut-solvent vor fi complet elucidate. Tratarea teoretică a acestor procese este stînjenită de cunoașterea incompletă a forțelor electrostatice din imediata vecinătate a ionilor solvatați. Conductometria este una din cele mai directe metode de studiere a comportării ionilor în soluție. Lucrarea prezintă o evaluare a conductivităților și constantelor de asociere molară limită ale $NaBPh_4$ în amestecuri acetonitril-toluen la 15,25 și 35°C. S-au analizat datele experimentale prin intermediul ecuației de conductanță a lui Lee-Wheaton. S-au evaluat parametri temodinamici de interacțiune necoulombiană.

PAPADOPOULOS, N., Can. J. Chem., 67, nr. 10, oct. 1989, p. 1 624.

T.S.

Cercetarea reacțiilor de extragere de hidrogen dintre radicali 1-feniletilperoxidic și alcooli aromatici. Pentru mai buna cunoaștere a reacțiilor dintre intermediarii reactivi formați în cursul oxidării unor hidrocarburi și produsele acestei reacții s-a efectuat un studiu cinetic al reacțiilor radicalilor 1-feniletilperoxidici (FEP) cu alcoolul benzilic (AB), 1-feniletanolul (FE) și alcoolul cumilic (2- fenil-2-propanol; AC) la 25, 40 și 55°C. FEP s-a obținut prin descompunerea fotochimică oxidativă a azo-bis-(feniletanului). Viteza de reacție s-a determinat prin urmărirea colorimetrică a concentrației hidroperoxidului de 1-feniletil (FEOOH), prin reacția cu N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina, în cursul reacțiilor FEP cu alcoolii menționați și în absența acestora. Analiza teoretică a mecanismului de reacție, incluzînd toate procesele posibile prin care se poate forma FEOOH și făcînd presupuneri, ulterior confirmate experimental, asupra raportului vitezelor diferitelor procese s-au putut deduce ecuații cinetice pertinente pentru determinarea constantei de viteză (*k*) a reacției de extragere de hidrogen din alcooli. Valorile acestei constante la 55°C au fost, respectiv: FE 18,7 $\pm$ 2,7 $M^{-1}s^{-1}$; AB 17,8 $\pm$ $\pm$ 1,9 $M^{-1}s^{-1}$; AC 4,8 $\pm$ 0,5 $M^{-1}s^{-1}$. Pentru FE, *k* a fost măsurată și la alte temperaturi: 25°C — 7,3 $\pm$ 0,7 $M^{-1}s^{-1}$; 40°C — 10,5 $\pm$ 0,9 $M^{-1}s^{-1}$ rezultînd o valoare a energiei de activare de 25,4 $\pm$ 4 kJ/mol. Valorile *k* sînt foarte apropiate pentru FE și AB deși raportul numărului de atomi de H benzilici este de 1:2. Valoarea *k*, cu mult mai redusă pentru AC, necesită cercetări suplimentare pentru a stabili dacă extragerea de H are loc de la grupa —OH sau de la grupele $-CH_3$.

PAÁLNE LUKÁCS, J., GÁL, D., BUTOVSKAIA, G. și AGABEKOV, V. E., Magy. Kém. Folyoirat, 95, nr. 6, iun, 1989, p. 263.

I.A.

Studiul comparativ al efectului de solvent asupra cinetici hidrolizei alcaline a unor salicilați în mediu apă-acetonă. S-a efectuat un studiu cinetic asupra hidrolizei alcaline a salicilaților de fenil- și etil în amestecuri apă-acetonă de compoziții variabile (0—70% acetonă, v/v) și pe un domeniu de temperatură 15—35°C. S-a constatat că valorile constantelor specifice de viteză descresc cu creșterea constantei dielectrice a mediului. Au fost evaluați parametrii de activare și variațiile acestor parametri au fost explicate pe baza interacțiunilor solvent-solut, solvatării stării de tranziție și comportării dielectrice a mediului.

SINGH, B., GUPTA, A. K., PATHAK, D. B., SINGH, V. K., SINGH, Y. P. și SINGH, R. T., J. Indian Chem. Soc., 66, nr. 6, iun. 1989, p. 377.

T.S.

Cinetica și mecanismul reducerii *p*-nitrozo-N,N-dimetilanilinei cu ioni sulfit în soluții tampon de acetat-acid acetic. Cu ajutorul spectrofotometriei în UV, prin măsurarea extincției benzii de absorbție la 440 nm, s-a studiat cinetica reacției de reducere menționate în titlu, în soluții tampon acid acetic-ion acetat, la temperaturi cuprinse în intervalul de 20—40°C ($\pm$0,1°C). Influența modificării concentrației de ionii H^+ asupra vitezei de reacție s-a investigat la o putere ionică constantă de 0,06 mol ml^{-3}. Reacția s-a găsit a fi de ordinul

1,0 față de ambii reactanți și de ordinul 0,5 față de ionul H^+. Viteza de reacție descrește cu creșterea concentrației de H^+. Pe baza dependențelor stabilite se consideră că reacția include două etape competitive, determinante de viteză. Se propune o ecuație pentru viteza de reacție, care coincide în mod satisfăcător cu datele experimentale, precum și un mecanism de reacție. S-au determinat valorile parametrilor de activare, și anume $\Delta S = -176{,}09$ JK^{-1} mol^{-1}, $\Delta H = 17{,}82$ $kJ \cdot mol^{-1}$ și $\Delta G = 70{,}30$ kJ mol^{-1}.

GIRGIS, M. M., Croat. Chem. Acta, 62, nr. 3, oct. 1989, p. 441.

I.A.

Măsurători în fază gazoasă ale cineticii BF_2^+ care induce polimerizarea monomerilor olefinici. Operînd în fază gazoasă, la temperatura ambiantă și făcînd apel la tehnica tubului de curgere selectivă a ionilor pentru a observa etapele inițiale ale polimerizării, induse de BF_2^+ în cazul monomerilor: etilenă, propenă, *cis*-2-butenă, izobutenă și stiren. Pentru fiecare caz s-au determinat constantele de viteză și, de asemenea, distribuțiile produselor obținute pentru inițierea polimerizării. S-a constatat că toți inițiatorii studiați sînt rapizi ($k \geq 5{,}0 \cdot 10^{-10}$ $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$). Au fost identificate produsele primare, ionii care propagă polimerizarea și s-au urmărit reacțiile succesive de adiție. În cazul etilenei, s-au determinat energiile implicate în etapele inițiale făcînd apel la o teorie a orbitalilor moleculari ab initio. Au fost de asemenea caracterizate reacțiile BF_2^+ cu vapori de apă și benzen.

FORTE, L., LIEN, M. H., HOPKINSON, A. C. și BOHME, D. K., Can. J. Chem., 67, nr. 10, oct. 1989, p. 1576.

T.S.

Efectul presiunii asupra vitezei de oxidare a polialcoolilor cu vanadiu(V). S-a studiat efectul presiunii asupra vitezelor de oxidare a glicerinei, xilitolului și sorbitolului cu vanadiu (V) în soluții de acid percloric, la 50°C. S-a constatat că volumele de activare sînt slab pozitive, dependența de presiune fiind neglijabilă la peste 200 MPa. Volumele de activare ale polialcoolilor au fost comparate cu cele ale unor reacții ale monozaharidelor și ale compușilor model pentru monozaharide: acetoin și hidroxiacetona. Pentru toți acești compuși s-a propus un mecanism care implică formarea unui radical prin transfer de hidrogen, care determină descompunerea complexului vanadiu(V)-substrat. Volumele de activare descresc slab cu creșterea concentrației de acid percloric, cel mai probabil datorită unui efect general de electrolit care variază cu tăria ionică.

VIRTANEN, Po. I., KUOKKANEN, T. și RONKKONIAKI, Finnish Chem. Lett., 16, nr. 1–6, 1989, p. 47.

T.S.

Adsorbția hidrogenului pe catalizatori de Ni/Al_2O_3, Fe/Al_2O_3 și $Fe\text{-}Ni/Al_2O_3$ într-un interval larg de temperatură. Cercetările privind adsorbția hidrogenului s-au condus la scară de laborator; catalizatorii au conținut cantități variabile de metale, dar în toate cazurile conținutul de fază activă a fost de 6% în greut., exprimat în metale pure. S-a lucrat în intervalul de temperatură între 298 și 873 K folosind probe de catalizator de circa 1 g; determinarea hidrogenului s-a efectuat prin cromatografie de gaze. S-a stabilit că la temperatura ambiantă, capacitatea de adsorbție a catalizatorilor bimetalici $Fe\text{-}Ni/Al_2O_3$ este influențată în mare măsură de conținutul de fier. Capacitatea de adsorbție a hidrogenului de către catalizatorul monometalic Fe/Al_2O_3 și catalizatorii bimetalici $Fe\text{-}Ni/Al_3O_3$ este puternic activată termic, ceea ce determină activitatea lor ridicată în reacțiile catalitice cu participarea H_2. În intervalul de temperatură de 573–773 K, în care se încadrează majoritatea proceselor catalizate cu sisteme bimetalice, cea mai bună capacitate de sorbție față de hidrogen o prezintă catalizatorul ce conține cantități egale de fier și nichel.

PARYJCZAK, T., LESNIEWSKA, E. și RYNKOWSKI, J., Przem. Chem., 68, nr. 7, iul. 1989, p. 303.

T.A.

Reactivarea catalizatorilor uzați de oxidare a SO_2 din instalațiile de acid sulfuric. Cercetările efectuate la scară industrială au demonstrat că este posibilă o reactivare completă a catalizatorilor de vanadiu uzați evacuați din instalațiile de fabricare a acidului sulfuric. Reactivarea se realizează prin separarea mecanică a impurităților, urmată de corectarea compoziției chimice și a structurii porilor prin măcinare, formare și tratamentul termic al granulelor. Astfel, din catalizator uzat s-a preparat o cantitate de catalizator cu conținut de 6% V_2O_5 și 10% K_2O, sub formă complet sulfurată, particulele catalizatorului avînd forma unor cilindri cu diametrul de 10 mm. Acest catalizator s-a exploatat timp de un an într-un reactor industrial de oxidare adiabatică a SO_2 și a dat rezultate identice cu cele obținute cu un catalizator proaspăt.

LASIEWICZ, K., Chemik, 42, nr. 7, iul. 1989, p. 183.

T.A.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă pentru determinarea unor impurități organice (ulei) în fosforul alb. Fosforul alb industrial (fosforul galben) conține pînă la 0,4% impurități organice, desemnate uzual drept „ulei". În unele aplicații, prezența acestui ulei conduce la mari impedimente și deci trebuie îndepărtat în prealabil, în special la fabricarea pentasulfurii de fosfor (P_4S_{10}). Aceste impurități organice cauzează o coloratie cenușie a sulfurilor, de altfel galbene, și o coloratie galbenă, respectiv brună a acizilor dialchilditiofosforici obținuți din reacția sulfurilor cu alcool. Procedeele aplicate pentru determinarea uleiului din fosfor sînt de obicei de lungă durată și uneori pot conduce la rezultate inexacte. Autorul propune o tehnică simplă pentru stabilirea calității fosforului și a eficienței metodelor de purificare a acestuia prin determinarea conținutului de impurități în domeniul 1–4 000 p.p.m. Tehnica propusă se bazează pe reacția fosforului cu sulf extrapur, urmată de o conversie cu alcool. S-a stabilit că între coloratia acidului dialchilditiofosforic și conținutul de ulei din fosfor există o corelație liniară, care corespunde bine pentru determinarea uleiului din fosfor în domeniul de p.p.m. menționat. La același conținut de ulei, probele de fosfor de diferite proveniențe colorează în aceeași măsură acidul dialchilditiofosforic, așa cum reiese din diagrama referitoare la dependența extincției la 450 nm de conținutul de ulei din fosfor. În mod invers, în cazuri speciale, se pot determina și impuritățile din sulf, folosind în acest scop fosfor extrapur.

SCHUMANN, R., Chem. Tech. (Leipzig), 42, nr. 1, ian. 1990, p. 31.

E.B.

Posibilități de aplicare a teflonului pentru determinarea spectrografică a vanadiului, titanului și molibdenului în materiale sub formă de pulberi cu un conținut ridicat de fier, siliciu și aluminiu. Scopul lucrării a constat în urmărirea influenței elementelor din matriță asupra vitezei de evaporare a V, Ti și Mo și asupra intensității liniilor corespunzătoare în spectrele de emisie în condițiile utilizării arcului de curent continuu și a adăugării de teflon și NaF, LiF și NaCl la proba analizată. S-a lucrat cu un spectrograf Zeiss Q-24 cu un sistem optic format din trei lentile. S-a studiat intensitatea liniilor în funcție de timpul de expunere, temperatura din cavitatea anodică și temperatura arcului. Ca linii analitice s-au utilizat: V 310,23 nm – Co 313,73 nm și Ti 322,28 nm – Co 313,73 nm. Metoda permite determinarea V în intervalul de concentrații 0,020 pînă la 1,0% și a Ti în intervalul 0,10–1,0%, cu o eroare relativă standard de 8%. Pe baza proprietăților termodinamice și a punctelor de fierbere a fluorurilor formate în prezența teflonului s-a căutat să se explice comportarea elementelor studiate.

PRAVCEVA, CH., TSOLOV, T. și VESSELINOVA, E., Acta Chimica Hung., 126, nr. 3, mai-iun. 1989, p. 385.

I.A.

Titrarea în două faze a unor amine, în prezența unor compuși cuaternari de amoniu, în formele farmaceutice tipizate. Pentru dozarea de substanțe bazice azotate (cuaternare de amoniu și amină) de interes farmaceutic, titrarea în fază eterogenă este o tehnică analitică volumetrică semimicro, care oferă acuratețe, precizie, simplitate, specificitate și lipsă de sensibilitate. În ultimii ani, respectiva tehnică analitică s-a extins, în scopul adiției posibilității de utilizare și aprofundare în privința: dozării la un *p*H, nici prea bazic, nici prea acid, a unor noi indicatori, faze organice formate nu numai din hidrocarburi clorurate. În mod special s-a relevat utilă aprofundarea determinării cantitative a sărurilor cuaternare de amoniu în prezență de amină, în multe forme farmaceutice lichide ale acestor substanțe bazice azotate. Pentru respectiva titrare s-a utilizat un indicator hidrofob — care ia diferite culori prin complexare cu amină și compus cuaternar de amoniu — și ca agent de titrare tetrafenilboratul de sodiu. Se menționează substanțele prezente care nu interferă, în formele farmaceutice, și selectarea solvenților utilizați ca straturile cele mai reduse.

MASSACESI, M., Boll. Chim. Farm., 128, nr. 4, apr., 1989, p. 125.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Descompunerea termică a ciclotri-, ciclotetra- și ciclohexafosfaților de stronțiu și amoniu. Prin metode pe cale umedă au fost preparați ciclotrifosfatul de stronțiu și amoniu, $Sr(NH_4)P_3O_9 \cdot 3H_2O$ (P_{3m}), ciclotetrafosfatul de stronțiu și amoniu, $Sr(NH_4)_2P_4O_{12}$ (P_{4m}) și ciclohexafosfatul de stronțiu și amoniu, $Sr_2(NH_4)_2P_6O_{12} \cdot 7H_2O$ (P_{6m}), a căror descompunere termică a fost urmărită cu ajutorul a diverse metode analitice: TG-DTA (analiză termogravimetrică — analiză termodiferențială), HPLC-FIA (cromatografie de lichide de înaltă performanță-analiză cu injecție în flux), analiză cu raze X și spectrometrie în IR. Testările au fost efectuate în aer umed și în azot uscat, pentru a se putea constata efectul umidității asupra descompunerii. S-a constatat că odată cu distrugerea structurii ciclice se produce și eliminarea de amoniac. La P_{6m}, are loc o eliminare parțială a apei de cristalizare, fără modificarea structurii, scindarea inelului fiind cauzată prin eliminarea altei părți a apei de cristalizare. Produsul final, cristalin, al descompunerii ciclofosfaților a fost ß-$Sr(PO_3)_2$ cu un anion cu catenă lungă, formarea acestui compus, în cazul descompunerii P_{3m} și P_{2m}, fiind facilitat de prezența vaporilor de apă. În comparație cu cazurile pentru $(NH_4)_6P_6O_{18} \cdot 1{,}5H_2O$ și $(NH_4)_4P_4O_{12}$ (temperaturi de descompunere: 215, respectiv 238°C), temperaturile de descompunere pentru P_{6m} și P_{4m} (330, respectiv 420°C) au fost mai ridicate ca urmare a înlocuirii ionului NH_4^+ cu ionul Sr^{2+}. Anionii ciclici ai celor trei ciclofosfați de amoniu și stronțiu studiați se descompun cu pierdere în greutate. Descompunerea fosfaților de amoniu $(NH_4)_6P_6O_{18} \cdot 1{,}5H_2O$ și $(NH_4)_4P_4O_{12}$ la radicali de oligofosfați nu este influențată de umiditate, în timp ce degradarea ciclofosfaților de amoniu și stronțiu P_{3m} și P_{6m} depinde de vaporii de apă prezenți. Ca urmare, P_{3m} și P_{6m} nu produce o descompunere-polimerizare radicalică. Pe de altă parte, P_{4m} se descompune independent de umiditate. Se consideră că el nu ar putea fi apt să producă radicali de oligofosfați pe cale termică. Se conclude că descompunerea-polimerizarea radicalică a ciclofosfaților nu are, probabil, nici o legătură cu raza cationului constituent.

TAKENAKA, A., MOTOOKA, I. și NARIAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 9, sept. 1989, p. 2819.

E.B.

Modificarea compoziției acidului fosforic de extracție în timpul concentrării. Pe baza lucrărilor experimentale efectuate și a unor date din literatură s-au tras concluzii privind unele aspecte ale procesului complex de concentrare a acidului fosforic de extracție. Modificarea compoziției acidului în timpul concentrării se datorează mai ales defluorurării soluției și nu schimbării conținutului în sulfați. Desfășurarea procesului de concentrare este practic independentă de viteza cu care este condus procesul, dar depinde în mare măsură de compoziția soluției inițiale, ceea ce se manifestă prin cantitatea de solide precipitate. Condensarea fosfaților începe în etapa inițială a procesului de concentrare, dar se intensifică mai ales după atingerea concentrației de peste 60% P_2O_5. Prezența de fosfați condensați favorizează rămînerea în acid a ionilor de Fe^{3+} și Al^{3+}.

ZIELINSKI, S. și BUCA, M., Przem. Chem., 68, nr. 7, iul. 1989, p. 324.

T.A.

Extracția nichelului (II) din soluții de sulfat cu acid bis(2-etilhexil) fosforic dizolvat în petrol lampant. S-a studiat extracția de Ni(II) din soluții apoase de sulfat 0,5M, cu soluții de acid bis(2-etilhexil)fosforic (HR, unde R = anionul acidului de mai sus) în petrol lampant, la temperatura de 25°C, în funcție de concentrația totală a agentului de extracție, de valoarea de echilibru a *p*H și de concentrația totală a metalului în faza apoasă. Analiza grafică și numerică a rezultatelor obținute a arătat că speciile cu Ni extrase în faza organică au compoziția $NiR_2(HR)_3$ și $NiR_2(HR)_4$. Modelarea datelor cu ajutorul unui calculator și prin metode grafice a exclus existența speciei $NiR_2(HR)_2$. Existența concomitentă a acelor două specii coincide cel mai bine cu datele experimentale de distribuție între cele două faze, coincidența fiind considerabil mai puțin satisfăcătoare dacă se consideră existența numai a cîte uneia dintre speciile amintite în parte. Din datele de extracție s-au estimat de asemenea constantele de stabilitate ale HSO_4^-, $NaSO_4^-$ și $NiSO_4$ în soluții de sulfat.

HUANG, T.-C. și TSAI, R.-H., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 10, oct. 1989, p. 1557.

I.A.

CHIMIE ORGANICĂ

Afinitățile electronice ale hidrocarburilor aromatice diazinice policiclice substituite. Au fost determinate afinitățile electronice ale derivaților aromatici policiclici în care atomii de carbon au fost înlocuiți cu azot. Valorile obținute sînt următoarele: (în kcal/mol): chinazolină (12,7), chinoxalină (15,8), cinolină (16), acridină (20,3), benzo[c]cînolină (20,6), pirido[2,3-b] pirazină (22,5), fenazină (29,5). Pe baza datelor pentru faza gazoasă și a datelor de literatură relative la potențialele de reducere electronică în soluție, s-au obținut energiile de solvatare a radicalilor anionici corespunzători în acetonitril și, de asemenea, în dimetilformamidă. Prin intermediul relației lineare care a fost observată pentru afinitățile electronice și potențialele de reducere s-au putut evalua afinitățile electronice a altor 12 compuși aza ale căror afinități electronice sînt foarte slabe pentru a fi măsurate prin această metodă.

DILLOW, G. W. și KEBARLE, P., Can. J. Chem., 67, nr. 10, oct. 1989, p. 1628.

T.S.

Reacțiile grupării carbonil din aldehide cu nitrozobenzenii, Studii cinetice care au condus la o nouă cale de sinteză a acizilor N-fenilhidroxamici. Pe baza studiilor anterioare privind cinetica și mecanismul reacției nitrozobenzenilor substituiți cu formaldehidă (I) care duce la obținerea acizilor N-fenilhidroxamici (II) substituiți, s-au elaborat două metode de sinteză a II, și anume: reacția nitrozobenzenilor cu I în mediu apos, catalizată specific de acizi și accelerată prin adiție de sare neutră și reacția acelorași reactanți în mediu de acid acetic apos în condiții de cataliză acidă generală și fără adaos de săruri neutre. Produsul I nesubstituit s-a sintetizat prin amîndouă metodele, iar derivații 4-metil,4-brom,4-clor și 3-clor — numai prin prima metodă. Acizii hidroxamici de puritate avansată s-au obținut cu randamente de 85—95%. Sînt prezentate rezultatele experimentale privind influența unor factori ca adaosuri de săruri neutre, concentrația de protoni sau adaos de metanol asupra vitezei de reacție.

STRAH, M., URSIC, S. și ZORC, B., Croat. Chem. Acta, 62, nr. 3, oct. 1989, p. 529.

I.A

Acțiunea concomitentă a disulfurii de bis(diizopropiltiofosforil) și a disulfurii de morfolină drept agenți de reticulare a *cis*-1,4-poliizoprenului. II. Analiza produselor formate în timpul încălzirii amestecurilor de disulfură de bis(diizopropiltiofosforil) (I) și disulfură de morfolină (II) cu oxidul de zinc. S-a analizat, cu ajutorul cromatografiei de lichide sub presiune compoziția produselor formate în timpul încălzirii la temperatura de 160°C și presiunea de 20 torr a amestecurilor de I și II cu ZnO și a amestecurilor echimolare de I cu morfolină și ZnO. S-au analizat de asemenea extractele (în amestec azeotrop acetonă-metanol-tricloretilenă) produselor reticulate cu amestecuri de I și II. S-a găsit că, în timpul încălzirii amestecurilor de I și II cu ZnO, se formează disulfura de diizopropiltiofosforilmorfolină, tetrasulfura de bis (diizopropiltiofosforil), tetrasulfura de morfolină și diizopropilditiofosfat de zinc. Produsul II și morfolina mărese viteza de formare și randamentul sării de zinc. S-a propus un mecanism al acțiunii concomitente a I și II ca agenți de reticulare donori de sulf, a cauciucurilor poliizoprenice.

PYSKLO, L. și RUCINSKI, J., Polimery, 39, nr. 8, aug. 1989, p. 350.

T.A.

Hidratarea *cis*-1, *trans*-5, *trans*-9-ciclododecatrienei și a ciclododecenei la ciclododecanol. S-a cercetat posibilitatea de obținere a ciclododecanolului (CD-01), intermediar în sinteza unor produse valoroase, ca de ex. lactama acidului 12-aminolauric sau acidul 1,10-decandicarboxilic, prin hidratarea *cis*-1, *trans*-5, *trans*-9-ciclodecatrienei (CD-trienă) și ciclododecenei (CD-enă) cu folosirea drept catalizatori a unor rășini sintetice schimbătoare de ioni, puternic acide. S-a constatat că, în aceste condiții, hidratarea directă a CD-trienei și CD-enei duce la rezultate negative, practic neavînd loc adiția apei la aceste olefine. Deși adiția acidului acetic la olefinele de mai sus decurge cu ușurință, această cale indirectă de hidratare de asemenea nu poate fi considerată ca o metodă de sinteză a CD-olului pornind de la CD-triena, întrucît au loc reacții secundare de polimerizare și transpoziție a materiei prime; în schimb, pornind de la CD-ena selectivitatea adiției acidului acetic este aproape cantitativă, iar din acetatul de CD-01 obținut rezultă, prin hidroliză, alcoolul dorit, cu randament de circa 92%.

MATYSCHOK, H., Przem. Chem., 68, nr. 7, iul. 1989, p. 311.

T.A.

Studiul alchilării naftalinei cu propenă în prezență de clorură de aluminiu. Prin alchilarea naftalinei cu propenă în prezență de $AlCl_3$ s-au obținut 2-izopropilnaftalina (IP) sau un amestec de diizopropilnaftaline, raportul molar optim propenă-naftalină fiind de 0,5—0,8, în primul caz, și, respectiv, 1,4—1,8, în al doilea. Temperatura optimă de alchilare fără solvent este 353—358 K. În prezența solventului este posibilă scăderea temperaturii de alchilare la 333—343 K. Nu se recomandă folosirea ca solvenți a hidrocarburilor izoparafinice și alchilnaftenice, deoarece acestea favorizează formarea produselor secundare. Reacțiile secundare sînt inhibate de solvenți ca *n*-hexan sau ciclohexan, dar în prezența acestora scade și randamentul IP.

TECZA, W., BRZOZOWSKI, R. și LISICKI, Z., Przem. Chem., 68, nr. 9, sept. 1989, p. 406.

T.A.

Reacția de degradare catalitică a polipropilenei cu silice-alumină. Reacțiile de degradare a unor polimeri sînt importante pentru sinteza de materiale prin reacții polimerice pornind de la polimeri înalți. Autorii au studiat degradarea catalitică a polipropilenei (PP) într-un reactor tubular de sticlă, folosind silice-alumină drept catalizator și în condițiile: temperatură — 180—300°C; viteza fluxului de N_2 — 120 ml.min^{-1}; durata — 5—120 s. A fost urmărită variația masei moleculare medii ($\overline{M}_n$) în funcție de temperatura și durata degradării, în absență și în prezență de catalizator. S-a constatat că, în absență de silice-alumină, descreșterea masei moleculare a PP prin degradare termică poate fi observată la 200°C, pe cînd în prezență de catalizator, masa moleculară a PP descrește net de la 16 000 la 10 000 la temperaturi mai mici și la durate mai scurte. Analiza produselor de degradare prin ^{13}C RMN și FD-MS (Field desorbțion-mass spectrometry) și variația numărului de scindări ale catenelor indică o degradare catalitică a PP în două etape. Prima etapă are loc la temperatură scăzută și este inițiată de adiția unui proton eliberat de catalizator la legăturile slabe din catena principală cu formarea unui ion de carboniu. A doua etapă are loc la temperatură ridicată și constă din atacul ionului de carboniu la fracțiunile olefinice de masă moleculară mică, crescînd astfel concentrația în fracțiunea oligomeră. De asemenea este limpede că intermedierea ionului de carboniu terțiar de masă moleculară mică are loc și la producerea unor fracțiuni oligomere cu structuri neregulate. Toate aceste reacții sînt diferite de cele care au loc la reacția pirolitică, prin radiali, a PP.

ISHIHARA, Y., NANBU, H., IWATA, C., IKEMURA, T. și TAKESUE, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 9, sept. 1989, p. 2981.

E.B.

Ozonizarea tio- și azauracililor. Se știe că partea din moleculă ce conține C=S poate fi supusă unei ozonizări conducînd la C=O și/sau C=S=O. Interesați în studiul lor cu privire la ozonizarea bazelor pirimidinice, autorii au supus ozonizării 2-tiouracili și au obținut ca produse principale 4(3H)-pirimidinonele corespunzătoare. Acesta a fost primul raport cu privire la transformarea de C=S în C—H de către ozon. Se consideră că ozonul atacă partea de tiocarbonil și că procesul de desulfurare, care conduce la 4(3H)-pirimidinone, este în competiția cu un proces de oxidare care conduce la uracili. De asemenea a fost investigată reacția cu ozon a azauracililor. S-a constatat că 5-azauracilul a fost stabil față de ozon, pe cînd 6-azauracilul reacționează cu ozonul formînd acid parabanic. Se discută mecanismele de reacții pentru ozonizarea tio- și azauracililor.

MATSUI, M., KAMIYA, K., KAWAMURA, S., SHIBATA, K. și MURAMATSU, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 9, sept. 1989, p. 2939.

E.B.

O înaltă stereoselectivitate cis la hidrogenarea 6-tert.-butiltetrahidropiran-3-onei și 2-*terț*.-butil-1,3-dioxan-5-onei. Stereochimia hidrogenării unei legături nesaturate este frecvent controlată de un heteroatom în moleculă. Cu scopul de a investiga în ce măsură influența unui atom de oxigen devine evidentă la hidrogenarea unor cetone ciclice, autorii au studiat hidrogenarea 6-*terț*-butiltetrahidropiran-3-onei *(1)* și 2-terț.-butil-1,3-dioxan-5-onei *(2)* în etanol, cu diverși catalizatori din metale tranziționale ale grupei a VIII-a. Stereochimia lor a fost comparată cu cea a 4-*terț*.-butilciclohexanonei *(3)*. Stereochimia la hidrogenarea lui 3 pe catalizatorii din metale tranziționale ale grupei a VIII-a a fost investigată în detaliu și explicată în termenii mecanismului Horiuti-Polanyi. Calculări semiempirice pentru *1*, *2* și *3* au fost efectuate în vederea comparării densității electronice ale grupei carbonil, cea mai adecvată dovedindu-se metoda CNDO/2 (Complete neclect of differential overlap). De asemenea au fost efectuate investigații cu ajutorul spectroscopiei ^{13}C RMN pentru a obține informații asupra structurii moleculelor. La hidrogenarea compușilor *1* și *2* a fost observată o mare selectivitate *cis*, explicată prin controlul semnificativ exercitat prin participarea oxigenului la starea de tranziție a adsorbției substratului. Electronii nelegați ai oxigenului pot stabiliza orice sarcină incipientă care ar putea rezulta prin donarea π de la o legătură nesaturată carbon-oxigen de pe suprafața metalului. Ca urmare, electronegativitatea efectivă, intensificată, a oxigenului induce donarea de la suprafața metalului la orbitalul π^* al carbonilului.

SENDA, Y., TERASAWA, T., ISHIYAMA, J., KAMIYAMA, S. și IMAIZUMI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, nr. 9, sept. 1989, p. 2948.

E.B.

Sinteza electrochimică de compuși heterociclici. XXI. Oxidarea anodică a 1-arilmetilensemicarbazidelor în mediu de metanol. 1-Arilmetilensemicarbazide, $ArCH{=}NNH\ CONH_2$, s-au supus oxidării anodice în mediu de metanol ca solvent nucleofil în care s-a dizolvat perclorat de tetraetilamoniu ca electrolit, prin electroliză cu curent continuu. Ca produse

ale oxidării anodice s-au putut izola 2-amino-5-aril-1,3,4-oxadiazolii, care au rezultat cu randamente de 51—65%, şi/sau esterii metilici cu formula $ArCOOCH_3$, rezultaţi cu randamente de 38—80%. Randamentul de curent a fost de 71—96%. Se descrie modul de lucru cu menţiunea că electroliza s-a condus pînă la dispariţia semicarbazidei, urmărită prin cromatografie pe strat subţire. Experimentele s-au condus cu cinci substanţe, unde Ar a fost 4-dimetilaminofenil,4-metoxifenil,3-metoxi-4-benziloxifenil,3-metoxi-4-etoxifenil şi 4-nitrofenil. În concluzie se constată că oxidarea anodică reprezintă o metodă nouă şi eficientă de sinteză a unor oxadiazoli şi de transformare a aldehidelor aromatice în esterii metilici corespunzători.

GUNIC, J., TABAKOVIC, I. şi SANICANIN, Z., Croat. Chem. Acta 62, nr. 3, oct. 1989, p. 545.

I.A.

Oxidarea catalitică completă a dietilsulfurii pe un catalizator Pt/Al_2O_3 1%. În cadrul preocupărilor privind purificarea aerului poluat, de exemplu a gazelor de eşapament sau gazelor reziduale industriale, s-a studiat oxidarea completă a dietilsulfurii (DES) la SO_2, într-un reactor cu un strat fix de catalizator de volum 2 cm^3. S-a lucrat în intervalul de temperatură între 225 şi 300°C, la presiune totală de 1,25 atm, în mediu de aer uscat, cu concentraţia DES între 6 şi 250 p.p.m. în volume. Debitul de aer s-a menţinut între 0,20 şi 2,0 L/min. Pentru a asigura atingerea stării staţionare, condiţiile de proces s-au menţinut timp de cel puţin 8 ore. S-a găsit că reacţia este de ordinul zero faţă de DES în intervalul de condiţii studiat. Această constatare sugerează că sulfura supusă oxidării este puternic adsorbită pe centrii activi ai catalizatorului, chiar la concentraţii scăzute. Prin calcul s-a determinat valoarea constantei de viteză pentru reacţia de ordinul zero care este egală 78,8 exp(−19117/RT) mol/(s.g catalizator).

ROSSIN, J. A., Ind. Eng. Chem. Res., 28, nr. 10, oct. 1989, p. 1562.

I.A.

Obţinerea de sila-farmaconi.I.Sila-feniletilamine. În vederea obţinerii unor compuşi ai siliciului biologic activi s-au sintetizat analogi ai unor derivaţi de feniletilamină cu activitate farmacologică cunoscută, în care unul din atomii de C etilici a fost înlocuit cu atom de Si. Corespunzător celor două tipuri de compuşi s-au folosit următoarele metode generale de sinteză: 1) $ArCH_2Cl \xrightarrow{(CH_3)_2SiCl_2,\ Mg(THF)} ArCH_2Si(CH_3)_2Cl \xrightarrow{R_2NH} ArCH_2Si(CH_3)_2NR_2$ (A) şi 2) $ArMgBr \xrightarrow{(CH_3)_2Si(Cl)CH_2Br(THF)} ArSi(CH_3)_2CH_2Br \xrightarrow{R_2NH} ArSi(CH_3)_2CH_2NR_2$ (B). Astfel au fost sintetizaţi compuşii din seria A şi B (Ar- în toate cazurile = fenil) cu NHR_2= piperidină, pirolidină şi morfolină, iar pentru seria B şi sărurile cuaternare ale compuşilor obţinuţi cu iodură de metil. În lucrare se dau metodele de obţinere a compuşilor nou sintetizaţi. Toţi aceşti compuşi au fost caracterizaţi prin proprietăţi fizice, spectre în IR, de masă şi ^{1}H-RMN.

WAGNER, Ö., HENCSEI, P. şi NAGY, J., Magy. Kém. Polyoirat, 95, nr. 6, iun. 1989, p. 271.

I.A.

Prepararea de noi esteri ai acidului fosforic cu acţiune insecticidă. Au fost preparaţi zece noi esteri micşti aromatici-alifatici ai acidului fosforic la care, conform regulii lui Schrader, se poate aştepta o activitate biologică. Metodele de sinteză folosite sînt cele cunoscute, şi anume: 1) condensarea clorurii acide a unui diester al acidului (tio)fosforic cu un fenol, în prezenţă de trietilamină (TEA); 2) condensarea unui diester al acidului fosforic cu un fenol în mediu de CCl_4, în prezenţă de TEA; 3) obţinerea dintr-un fenol şi $POCl_3$, în prezenţă de TEA a diclorurii acide a unui ester arilic al acidului fosforic şi esterificarea sa cu metanol. Esterii obţinuţi au avut formula generală: $ROP(X)C_6H_2ABC$ în care R = CH_3, C_2H_5, X = O, S; A, B, C = NO_2, CF_3, OCH_3, $COOCH_3$ în diferite poziţii. Se dau metodele de preparare tip. Structura substanţelor obţinute s-a dovedit prin metodele de preparare folosite şi prin spectrometrie de masă.

KLUMP, E., EIFERT, GY., BOROS, P., SZULAGYI, J., RAJT, J. şi TAMAS, J., Magy. Kém. Lapja, 44, nr. 9, sept. 1989, p. 413.

I.A.

Sinteza şi relaţia dintre structură şi activitate a hexapeptidelor legate de substanţa P. Sinteza $[Glu^6]SP_{6-11}$ şi $[Glu^6]Pro^9SP_{6-11}$ s-a realizat prin metodele convenţionale fază-soluţie, utilizînd procedee de cuplare DCC/HOC_4H_9 şi procedee sintetice bazate pe metodele anhidridei amestecate. Omogenitatea ambelor hexapeptide s-a determinat prin cromatografie în strat subţire, cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă, analiza aminoacidului şi spectrometrie de masă. Substanţa P (Arg-Pro-Liz-Pro-Gln-Gln-Fe-Fe-Gli-Leu-Met-NH_2) (SP) aparţine grupului de peptide active biologic care posedă o porţiune de amino acid la C terminal. Deşi s-a sintetizat un mare număr de analogi ai SP, relaţia structură-activitate sau activitate-configuraţie nu sînt bine cunoscute. Dacă iniţial s-a emis ipoteza unei configuraţii pliate la C terminal al hexapeptidei SP, recent, utilizîndu-se ca membrane model lipide cu două straturi, s-a constatat că o conformaţie extinsă este mai stabilă decît cea sugerată anterior, cel puţin într-un mediu hidrofob. Avîndu-se în vedere aceste considerente, s-a decis ca o primă cale de mărire a hidrofiliei porţiunii N-terminale a moleculei, înlocuirea Gln^6 cu Glu. În lucrările viitoare se preconizează introducerea unor grupări funcţionale care ar trebui să modifice afinitatea ligandului faţă de subclasa de receptori SP. Secundar, s-a substituit Gly^8 cu Pro. Obiectivul acestei modificări a constat în determinarea dacă o astfel de schimbare, care teoretic ar trebui să favorizeze configuraţia pliată, ar putea afecta activitatea biologică sau selectivitatea pentru receptorii SP.

ELGUERO, J., GARCIA-ANTON, J. M., HARO, I., MARTINEZ, A şi REIG, F., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 39, nr. 8, aug., 1989, p. 835

M.M.

Un nou antagonist al calciului, maleatul de (+)−(2S, 3S)-3-acetoxi-8-clor-(2-dimetilamino)etil)-2,3-dihidro-2-(4-metoxifenil),2,5-benzotiazepin-4-(5H)-onă. Cel mai nou antagonist de calciu, dezvoltat (TA3090), maleatul de (+)−(2S,3S)-3-acetoxi-8-clor-(2-dimetilamino)etil-2,3-dihidro-2-(4-metoxifenil)-2,5-benzotiazepin-4-(5H)-onă, este un derivat de benzotiazepină cu efecte hipotensive de lungă durată, în cazul unor subiecţi biologici diferiţi. Baza sintezei noului compus a constituit-o clorhidratul de clorura de ^{14}C-(etil)-dimetilaminoetil. Solventul pentru cromatografia în strat subţire a fost un amestec de $CHCl_3$/etanol/H_2O-*n*-butanol/acid formic/acid acetic. Puritatea radiochimică, determinată prin cromatografie în strat subţire, a fost mai mare de 98%. Compusul marcat s-a diluat cu Ta-3090 nemarcat înainte de utilizare, în concordanţă cu condiţiile experimentale. S-a considerat că poziţiile marcate cu ^{14}C, în acest compius, sînt biologic stabile, radioactivitatea subiecţilor biologici fiind înregistrată în produsele de eliminare. d6-T-3090, care s-a utilizat ca standard intern pentru analizele cantitative, s-a sintetizat de la paraformaldehidă-d2 şi acid formic-d2.

NAKAMURA, S., OHASHI, M., SUZUKI, T., SUGAWARA, Y., USUKI, S. şi TAKAITI, O., Arzneim. Forsch./Drug Res., 39, nr. 9, sept., 1989, p. 1100.

M.M.

Sinteza unor noi baze Mannich derivate de la 6-acil-3-(3,5-dimetilpiperidinmetil)-2(3H)-benzoxazolone. Avînd în vedere că o serie de baze Mannich derivate de la 2(3H)-benzoxazolone posedă proprietăţi biologice, s-au sintetizat o serie de 2(3H)-benzoxazolone 6-acil-3-substituite şi s-au testat în privinţa activităţilor antibacteriene şi antifungice. Acestea s-au preparat prin tratarea 2(3H)-benzoxazolonei şi acidului carboxilic cu acid polifosforic, potrivit unei metode descrisă anterior. În metoda generală de preparare a bazelor Mannich se utilizează ca bază un amestec de piperidină substituită şi 6-acil-2(3H)-benzoxazolonă în metanol şi formalină. După refrigerarea amestecului de reacţie, s-a separat o masă solidă

care s-a filtrat, s-a spălat cu apă rece, s-a uscat şi s-a cristalizat dintr-un solvent potrivit. Bazele Mannich s-au obţinut cu un randament de 65—85%. Diferitele piperidinmetil-2(3H)-benzoxazolone s-au caracterizat prin punctele lor înalte de topire, analiză elementară, spectru de masă, spectre în IR şi RMN.

EROL, D. D., ROSEN, A., ERDOGAN, H. şi YULUG, N., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 39, nr. 8, aug., 1989, p. 851.

M.M.

Prepararea şi activitatea biologică a unor noi diaminodifenilsulfone antimalarice, substituite. S-au sintetizat derivaţii de 4,4'-diaminodifenilsulfonă în care substituenţii în poziţia 2 au variat în privinţa lipofiliei, volumului şi efectelor substituentului electronic. De asemenea, s-au introdus schimbări ale lipofiliei prin substituirea grupării 4-amino. În vederea creşterii potenţialului activităţii şi reducerii efectelor secundare ale DDS, s-a dezvoltat o cale de sinteză nouă pentru compuşii 4-monoalchilaţi cu o mare varietate de substituenţi. Una din grupările amino a fost alchilată în poziţia 4. Numai unul din tipurile cunoscute, în care gruparea 4-amino este alchilată în poziţia 2, a fost substituit fie prin OH^-, fie printr-o grupare OCH_3. Mare parte din 4,4'-diaminodifenilsulfonele 2-substituite au putut fi preparate prin reacţia 4-nitroclorbenzenelor 2-substituite cu sarea de sodiu a acidului 4-acetaminobenzensulfonic, hidroliza derivaţilor 4-acetaminodifenilsulfonei astfel obţinută şi reducerea catalitică a grupării nitro a compuşilor rezultaţi, în prezenţă de nickel-Raney. Într-o serie de cazuri, etapele finale s-au inversat; de exemplu, reducerea grupării nitro în poziţia 2 a precedat faza hidrolitică.

PIEPER, H., SEYDEL, J. K., KRÜGER, G., NOLL, K., KEECK, J. şi WIESE, M., Arzneim. Forsch./Drug Res., 39, nr. 9, sept., 1989, p. 1073.

M.M.

O serie de noi derivaţi de Prazosin. În cadrul cercetării de noi agenţi activi biologic, pornindu-se de la prototipuri eficiente, s-a încercat, de către o serie de cercetători italieni, dezvoltarea de noi compuşi hipotensivi prin asamblarea într-o singură structură a jumătăţii chinazolinice din molecula de Prazosin şi a unor fragmente bazice de neuroleptice butirofenonice, în vederea ameliorării profilului farmacologic al Prazosinului, a cărui utilizare este restricţionată de timpul de înjumătăţire scurt şi de o serie de efecte secundare. Noii derivaţi diferă de compusul de bază printr-o catenă laterală, care este reprezentată prin fragmente peculiare de neuroleptice butirofenonice. Baza sintezei a constituit-o 2-clor-4-amino-6,7-dimetoxichinazolina, care a condus la diferiţi derivaţi, atît prin reacţie cu o serie de fenilpiperazine, cum şi prin reacţie cu anumite piperidine 4-substituite. Modificările acestei catene laterale a frazosinului, a modulat atît efectele hipotensive cît şi durata acestora. Cei mai activi compuşi s-au dovedit a fi cei mai puţin toxici, în ambele grupe, de exemplu derivaţii piperazinei şi piperidinei, dar ultimii posedă un indice terapeutic interesant datorită redusei lor toxicităţi, comparativ cu cea a Prazosinului.

RAMPA, A., CARRARA, M., ZAMPIRON, S., Boll. Chim. Farm., 128. nr. 4, apr., 1989, p. 129.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Reacţii chimice şi transferul de masă la sisteme lichid/lichid. Modelarea instalaţiilor chimice în legătură cu sisteme complexe, chimice şi hidrodinamice, reprezintă un domeniu de cercetare permanentă al ingineriei chimice. În acest context, sistemele lichid/lichid ocupă o poziţie preponderentă, deoarece, pe de o parte, influenţa hidrodinamică a două faze în contracurent nu mai poate fi neglijată, iar, pe de altă parte, sînt efectuate în industrie o multitudine de reacţii în sisteme lichid/lichid. Reacţiile chimice şi transferul de masă la sistemele lichid/lichid din industrie sînt tratate fie în lumina unui proces termic de separare, fie în lumina ingineriei de reacţie chimică. La operaţiile de separare, partenerul de reacţie este adăugat fazei acceptoare, pe cînd la reacţiile chimice, eductul şi produsul sînt legaţi la interfaţa eterogenă în urma unei reacţii chimice. Aceasta presupune că eductul şi produsul sînt insolubili primar în antifază. Ca urmare, la proiectarea, unor aparate de contact trebuie avut în vedere dacă la reacţia chimică pe picătura individuală, componenta care trece manifestă sau nu solubilitate în antifază. După aceea este necesar de stabilit dacă proiectarea fenomenelor trebuie să fie efectuată după sisteme gaz/solid pentru solut insolubil sau după sisteme gaz/lichid pentru solut solubil. În articol se discută modelarea macrocineticii atît pentru componenta valoroasă solubilă în faza extractoare, cît şi pentru cea insolubilă în această fază. Evaluarea unui regim se face cu ajutorul unor caracteristici nedimensionale. La transferul de masă cu solubilizarea componentei valoroase se poate apela la indicele Hatta, pe cînd pentru cazul componentei insolubile, avantajos s-a dovedit indicele Damköhler, cu ajutorul cărora calculele sînt mult simplificate. Conceptul de separare în trepte este aplicat la proiectarea de aparatură cu contact discontinuu de faze. El este valabil la reacţii rapide. La reacţii lente, rezistenţa la difuziune poate fi neglijată şi proiectarea poate fi efectuată după conceptul ingineriei de reacţie la o cascadă de agitatoare. Conceptul de transfer de masă se bazează pe o relaţie fundamentală pentru transfer de masă, care descrie transferul de masă la extracţia fizică, în analogie cu transferul de căldură. În funcţie de conducerea fazelor în aparat (echi- sau contracurent) şi a gradului de amestecare (total, parţial sau de loc) rezultă diferite rezolvări ale relaţiilor de transfer de masă.

BART, H.-J., MARR, R. şi BAUER, A., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 12, dec. 1989, p. 941.

E.B.

Obţinerea, prin extracţie, a unor compuşi organici cu masă moleculară mică din amestecuri apoase complexe. Extractele de plante şi de organisme animale, precum şi zemurile de fermentaţie sînt formate din amestecuri complexe, de compoziţie variabilă, formate din compuşi organici cu mase moleculare mici. Obţinerea unor compuşi valoroşi din soluţiile apoase ale unor asemenea amestecuri se poate face prin: precipitare, adsorbţie, procedee cu membrană şi extracţie. Toate aceste procedee nu sînt suficient de selective. Autorii descriu posibilităţile de mărire a selectivităţii la extracţie prin alegerea, în mod adecvat, a extractantului şi a condiţiilor de proces. Mai întîi se discută obţinerea, prin extracţie, a diferitelor componente: alcooli, acizi carboxilici alifatici, aminoacizi, alţi acizi organici (acizi carboxilici cu inel aromatic şi acizi carboxilici cu inel heterociclic), În continuare se arată posibilităţile de separare între ele a unor componente asemănătoare din punct de vedere chimic.

SCHÜGERL, K. şi DEGENER, W., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 10, oct. 1989, p. 796.

E.B.

Posibilităţi pentru măsurarea umidităţii la procese de uscare din ingineria chimică. Măsurarea umidităţii în cadrul proceselor industriale de uscare reprezintă o premiză esenţială pentru realizarea unor calităţi de produse şi unei economicităţi optime. Deoarece orice proces de uscare este neeconomic din punct de vedere energetic, există tendinţa de a optimiza nu numai calitatea produselor, ci şi a scădea la maxim consumul de energie în proces. În acest sens este de necesitate impetuoasă obţinerea de informaţii continue cu privire la umiditatea din produs în timpul uscării acestuia. Măsurarea umidităţii produselor ridică, de regulă, cerinţe speciale pentru procedeul de măsurare, deoarece rezultatele obţinute pot fi influenţate de o serie de factori, care le imprimă anumite nesiguranţe. Ca urmare s-au impus numai anumite procedee speciale, şi anume cele legate de măsurarea: reflexiei radiaţiilor infraroşii, a conductibilităţii electrice, a constantelor dielectrice, a absorbţiei microundelor şi a difracţiei de neutroni. Dacă pentru măsurarea umidităţii produselor nu s-a găsit o metodă sigură, se poate recurge la metode indirecte pentru măsurarea umidităţii, cum sînt procedeele capacitive de măsurare, metoda cu higrometrul cu clorură de litiu, metoda cu higrometrul cu punct de rouă, metoda cu psicrometrul cu aspiraţie, procedeul cu absorbţie în infraroşu. Cît pri-

veşte măsurarea umidităţii aerului, deşi pe piaţă există o paletă largă de aparate de măsurare, alegerea adecvată a unui aparat pentru un scop anumit nu este totdeauna uşoară, ţinînd seamă de o serie de condiţii care trebuie respectate. Ca exemplu în acest sens se discută pe larg măsurarea umidităţii unui aer rezidual pe un uscător prin pulverizare.

FREUDENBERGER, A., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 12, dec. 1989, p. 953.

E.B.

Operarea reactoarelor chimice în condiţii de securitate. I. Se discută cauzele accidentelor periculoase din industria chimică şi petrochimică. Pe baza datelor din literatura de specialitate şi analizei cauzelor accidentelor se demonstrează că, în majoritatea accidentelor, cauzele principale ale acestora nu s-au datorat erorilor de tehnologie, proiectare sau construcţie a instalaţiei ci factorului uman: controlul improvizat al regimului, abateri în conducerea fabricaţiei, nerespectarea interdicţiilor şi a altor reguli de securitate tehnică. În acelaşi timp, accidentele ce au avut loc au influenţat negativ opinia publică faţă de industria chimică şi petrochimică. Se consideră că, deşi excluderea totală a avariilor nu este posibilă, frecvenţa lor poate fi redusă prin perfecţionarea şi extinderea sistemelor de automatizare şi de control.

HORAK, J., Chem. Prům., 39, nr. 9, sept. 1989, p. 499.

T.A.

Posibilităţi de aplicare a proiectării cu ajutorul computerelor la construcţia de instalaţii chimice. Aplicată iniţial în industria aeronautică şi cea a automobilelor, proiectarea cu ajutorul computerelor (CAD = Computer Aided Design) a găsit folosiri din ce în ce mai numeroase în alte ramuri industriale. Astfel, încă din anii '70, ea a început să fie aplicată şi la construcţia de instalaţii chimice. Aceasta este posibilă cu software CAD binare (2D), dar şi ternare (3D). Dezideratele adresate construcţiei de instalaţii pot fi cuprinse în următoarele activităţi: achiziţie, bazic engineering, detailed engineering, cumpărare şi punerea în funcţiune a instalaţiei. Toate aceste activităţi, dar în special primele trei, reprezintă domenii de aplicare posibilă a calculelor cu prelucrare electronică a datelor. Astfel, la stabilirea unor desene schematice, prin introducerea de CAD pot fi realizaţi factori de accelerare de 2 pînă la 3 în comparaţie cu stabilirea manuală. Confecţionarea unor desene la scară reprezintă de regulă o altă etapă de introducere de CAD la construcţia de instalaţii. De obicei, pentru stabilirea unor desene la scară se foloseşte un limbaj pentru construcţia de variante cu ajutorul căruia pot fi definite părţi de variante sau părţi parametrice. Acest limbaj pentru construcţia de variante este de obicei un component de software CAD. Alt domeniu de aplicare de CAD îl reprezintă izomeriile. Desenarea izometrică a unor construcţii, desemnată pe scurt izomerie, este de regulă o reprezentare on-line, netrecută la scară, a desfăşurării tridimensionale a unei conducte în planul hîrtiei de desen. Cum reprezentarea este bidimensională, dar conţine şi informaţii tridimensionale cu privire la anumite puncte ale conductei, se vorbeşte în acest caz de o dimensionare 2,5D. Dezvoltările la aplicarea de CAD pentru realizarea izomeriilor merg în direcţia generării automate de izomerii din modele 2,5D pentru instalaţii. În unele cazuri, izomeriile astfel elaborate trebuie verificate manual. La construcţia de instalaţii, valorificarea economică a posibilităţilor de reprezentare 3D a sistemelor CAD este limitată la prezentarea pură a unei instalaţii şi la cîteva domenii speciale, de exemplu proiectarea unei conducte. Descrierea tridimensională a unor elemente de instalaţie este posibilă, în principiu, cu ajutorul a trei modele: modelul cu muchii, modelul cu suprafeţe şi modelul cu volume. La a treia generaţie a modelelor CAD, cele trei forme de modele sînt împreunate într-un singur model – modelul hibrid. Datele rezultate în cazul unui sistem CAD pot fi folosite deseori drept date pentru programe de calcul, cum sînt programul pentru metoda cu elemente finite (FEM) şi programul pentru procesul Flow-Sheeting. Sînt discutate şansele pentru dezvoltarea în viitor a sistemelor CAD.

FUTTERER, E. şi KOOPMANN, C., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 10, oct. 1989, p. 788.

E.B.

COROZIUNE

Despre influenţa geometriei într-un dispozitiv cu doi electrozi asupra rezultatelor măsurătorilor de impedanţă în cercetarea coroziunii. S-au efectuat lucrări experimentale cu folosirea de diferite aranjamente a doi electrozi, în care electrozii de lucru au fost confecţionaţi sub formă de plăci rotunde din Pt sau din fier de puritate de 99,99%, avînd suprafaţă de 0,5 cm^2, iar contraelectrodul a constat dintr-o tablă pătrată de Pt cu suprafaţa de 25 cm^2 orientată central în celule termostatate din sticlă. Ca electrolit s-a folosit o soluţie 1M de Na_2SO_4 cu $pH = 1$. Cu ajutorul unui dispozitiv cu şurub micrometric s-a reglat distanta dintre electrozii de lucru şi contraelectrod, cu o precizie de $\pm 0{,}1$ mm. S-a arătat că la efectuarea măsurătorilor de impedanţă, păstrarea unei distanţe minime între electrozii amplasaţi paralel este esenţială deoarece în caz contrar spectrul de impedanţă este distorsionat datorită neomogenităţii de curent în apropierea electrodului de lucru. Aceste perturbări nu se pot elimina prin introducerea unui coeficient de corecţie. S-au găsit, însă, şi se descriu construcţii de celule adecvate care pot fi folosite în lucrări de cercetare în domeniul coroziunii şi în care perturbările menţionate devin neglijabile.

RAMMELT, U. şi REINHARD, G., Korrosion, 20, nr. 5, 1989, p. 237.

I.A.

Posibilităţi de înlocuire a zincului în vopsele de protecţie cu zinc şi silicat. Se descrie compoziţia şi modul de preparare a unei serii de 10 vopsele de protecţie pe bază de zinc şi silicat, în care pulberea de zinc a fost înlocuită parţial sau total cu pulbere de aluminiu. Sînt prezentate rezultatele determinărilor de coroziune cu epruvete protejate cu vopselele menţionate, prin expunere la ceaţă salină la temperaturi între 25 şi 135°C şi prin expunere la acţiunea agenţilor atmosferici timp de 3 ani. S-a constatat că înlocuirea totală a zincului cu aluminiu nu permite realizarea unei protecţii corespunzătoare. Pentru obţinerea protecţiilor cu rezistenţă satisfăcătoare la apă este necesar un conţinut de Zn de cel puţin 40% în greutate, respectiv 20% în volume. Rolul zincului se atribuie mai ales acţiunii sale de întărire a liantului de silicat. S-a studiat influenţa temperaturii de întărire asupra proprietăţilor anticorosive ale vopselelor preparate.

WOELKER, G., RÖNSCH, E., SCHULZ, W.-D. şi SCHELER, H., Korrosion, 20, nr. 5, 1989, p. 243.

I.A.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obţinerea oxidului de azot pur prin îndepărtarea catalitică a oxigenului din gaze nitroase. Cercetările preliminare de laborator au arătat că este posibilă aplicarea în practică a metodei îndepărtării catalitice a oxigenului din gaze nitroase. Aplicarea acestei metode ar aduce micşorarea cheltuielilor de producţie a NO, folosit pentru sinteza hidroxilaminei, prin reducerea consumului de materii prime şi energie; alt avantaj ar consta din reducerea cantităţii de acid azotic diluat format ca produs rezidual. S-a lucrat cu amestecuri de gaze identice cu cele obţinute în industrie la oxidarea amoniacului, la care s-a adăugat H_2 în cantitate stoichiometrică sau în exces faţă de O_2 prezent. Catalizatorii s-au preparat prin impregnarea SiO_2 sau Al_2O_3 cu soluţii de azotaţi sau cloruri ai metalelor cercetate, urmată de uscare şi calcinare. S-a găsit că randamente şi selectivitate ridicată se realizează cu catalizatori ca 0,1% Mn/Al_2O_3, 5% Mn/SiO_2, 0,5% Zn/Al_2O_3, ZnO şi 0,1% Ag/Al_2O_3. În cazul primului, dintre aceşti catalizatori, lucrînd la temperatura de 1015 K s-a obţinut un gaz cu compoziţia: 96,5% NO, 2% H_2 şi 1,5% N_2, iar pierderile de NO au fost minime, şi anume în jur de 0,5% în volume.

TYLUS, W. şi ZABRZESKI, J., Przem. Chem., 68, nr. 9, sept. 1989, p. 403.

T.A.

Valorificarea sulfatului de sodiu. Într-o multitudine de procese chimice rezultă sulfat de sodiu ca produs secundar. Pentru comercializarea acestuia, el trebuie supus în prealabil unor cristalizări şi calcinări. Cum pentru viitor trebuie socotit un debuşeu mai restrîns pentru sulfatul de sodiu, au fost căutate diverse căi pentru valorificarea acestui produs. În articol sînt prezentate diverse procese, în parte şi aplicate pe scară industrială, în vederea valorificării sulfatului de sodiu. Ele pot fi clasificate în: procese electrice, procese de convertire şi procese de reducere. Prin procese electrochimice, sulfatul de sodiu este descompus în acid sulfuric şi hidroxid de sodiu. Ca procese de convertire, importante sînt: metateza cu acid clorhidric, cînd rezultă clorură de sodiu şi acid sulfuric, convertirea cu clorură de potasiu, cînd rezultă sulfat de potasiu, şi caustificarea cu hidroxid de calciu, cînd rezultă hidroxid de sodiu şi sulfat de calciu. Ca procese de reducere, mai importante sînt: procedeul Leblanc, procedeul Peniacoff pentru obţinerea oxidului de aluminiu, descompunerea fosfatului brut pentru îngrăşăminte, fabricarea silicatului de sodiu (waserglas), fabricarea sulfurii de sodiu, prin reducere cu cărbune, hidrogen etc. Autorii descriu stadiul de dezvoltare al acestor procedee în momentul de faţă şi ce perspective prezintă, atît din punct de vedere tehnic, cît şi economic. Se ajunge la concluzia că, faţă de procesele de reducere, procesele electrochimice şi procesele de reducere sînt mai avantajoase, desfăşurîndu-se la temperaturi mai scăzute, fără producere de gaze reziduale şi necesitînd mai puţină complexitate tehnică. Un necesar mai redus de energie reprezintă un avantaj al proceselor de reducere faţă de procesele electrochimice.

von PLESSEN, H., KAU, H., MÜNSTER, G. şi SCHEIBITZ, W., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 12, dec. 1989, p. 933.

E.B.

Desulfurarea pe cale uscată pentru centrale energetice combinate cu gazificarea cărbunilor. În cadrul purificării gazelor fierbinţi, importanţă crescîndă dobîndeşte îndepărtarea pe cale uscată a compuşilor cu sulf după procesele de gazificare a cărbunilor în cazul centralelor energetice combinate (centrale energetice cu turbine cu gaze şi abur). Calcule termodinamice au arătat că, la trecerea purificării pe cale umedă la purificarea pe cale uscată, eficienţa totală a unei centrale energetice combinate poate creşte cu 1—2%. Printr-o ulterioară mărire de temperatură la purificarea pe cale uscată, gradul de eficienţă mai poate fi urcat cu 1—3%, funcţie de conducere a procesului, gradul de gazificare şi temperatura la intrare în turbină. Această creştere a eficienţei este cauzată, pe de o parte, de conţinutul caloric mai ridicat al gazelor, iar, pe de altă parte, de lipsa unor componente combustibile antrenate şi adsorbite la purificarea pe cale umedă, de constanţa conţinutului de vapori de apă şi de posibilitatea valorificării aburului de presiune scăzută. Procedeele pentru desulfurarea gazelor fierbinţi se pot clasifica în: procedee de absorbţie a componentelor cu sulf pe metale, procedee de absorbţie a componentelor cu sulf pe oxizi de metale şi procedee de oxidare catalitiică a compuşilor cu sulf. În procedeele absorbtive, masa absorbantă — metale adecvate sau oxizi de metale potriviţi — este folosită de obicei pe un substrat de Al_2O_3 şi sub formă de pelete. Ea poate fi regenerată cu oxigenul din aer: SO_2 rezultat poate fi prelucrat în vederea obţinerii de sulf, acid sulfuric sau alţi compuşi cu sulf. Costurile de investiţii pentru desulfurarea pe cale umedă, cît şi cele pentru funcţionarea instalaţiei sînt inferioare celor corespunzătoare pentru desulfurarea pe cale umedă.

HEDERER, H., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 12, dec. 1989, p. 948.

E.B.

Separarea izomerilor diclobenzenului prin distilare plus cristalizare. În anul 1989, firma Sulzer (R.F.G.), a realizat o instalaţie pentru separarea amestecului de izomeri rezultat la clorurarea benzenului, cu obţinerea izomerului 1,4-diclor, de puritate de peste 99,8% şi a izomerului 1,2-diclor, de puritate minimă de 99,0%. Ţinînd cont de condiţii locale şi situaţia pieţii, din mai multe variante tehnologice posibile, pentru separarea menţionată s-a ales, prin optimizare, combinarea cristalizării din topitură cu separarea 1,4-diclorbenzenului, cu trei trepte de distilare. Se aplică metoda de distilare dinamică şi coloane de distilare cu corpuri de umplutură speciale. Instalaţia realizată are o capacitate de 500 kg/h 1,4-diclorbenzen şi 340 kg/h izomer *orto*.

RUEGG, P. J., Chem. Ind., 112, nr. 11, noiem., 1989, p. 83.

I.A.

Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori de argint modificaţi cu aluminiu. S-a investigat procesul de dehidrogenare oxidativă a metanolului la formaldehidă în prezenţa catalizatorului de argint modificat cu aluminiu, urmărindu-se randamentele, selectivitatea şi conversia în funcţie de temperatura şi încărcarea catalizatorului ca şi a raportului de concentraţii de oxigen şi metanol. Experimentarea s-a condus într-un reactor de laborator, din cuarţ, cu respectarea parametrilor de proces aplicaţi în condiţii industriale. S-a lucrat în intervalul de temperatură de 550—700°C. Rezultatele obţinute au fost prelucrate prin metode statistice. S-a constatat că parametrii procesului sînt determinaţi în deosebi de compoziţia fluxului de gaze introdus în reactor; raportul ridicat al concentraţiilor de oxigen şi metanol este avantajos la un regim de temperatură cît mai scăzută a stratului de catalizator. Utilizarea catalizatorului de argint modificat cu aluminiu nu duce la schimbări calitative ale relaţiilor dintre parametrii, în comparaţie cu catalizatorul clasic.

SZUSTAKOWSKI, M., Przem. Chem., 68, nr. 7, iul. 1989, p. 301.

T.A.

Obţinerea clormetiltriclorsilanului — precursor al unui grup nou de promotori de adeziune. S-a elaborat şi s-a optimizat metoda de sinteză a clormetiltriclorsilanului (CMTS) prin clorurarea fotochimică a metiltriclorsilanului (MTS), în fază gazoasă, experimentată la scară de laborator şi micropilot cu mărimea şarjei pînă la 5 kg MTS. Clorurarea se face cu clor gazos; debitul de clor se stabileşte astfel ca să fie asigurată folosirea lui în întregime în zona de reacţie, ceea ce limitează reacţia secundară de formare a derivatului diclormetil. Pentru iradiere se foloseşte o lampă de cuarţ de joasă presiune. Amestecul de reacţie se separă prin rectificare la presiune atmosferică. Astfel se realizează în mod reproductibil selectivitatea reacţiei şi un randament de peste 65%. Scopul lucrării a constat în asigurarea accesibilităţii CMTS care poate fi utilizat ca materie primă pentru obţinerea unor noi adezivi cu structura de silani alfa-funcţionali.

WOJNOWSKI, W., KONIECZNY. S., DRECZEWSKI, B. şi HERMAN, A., Przem. Chem., 68, nr. 9, sept. 1989, p. 409.

T.A.

Saponificarea uleiului trigliceridic emulsionat în prezenţă de săpunuri ale acizilor graşi şi rezinici. S-a investigat saponificarea trigliceridelor emulsionate în soluţii apoase alcaline, sub agitare, la temperatura de 85°C. Pentru oprirea reacţiei, amestecul s-a acidulat la $pH = 3$ cu acid sulfuric diluat. Amestecul după reacţie s-a extras cu eter, iar reziduul după evaporarea eterului s-a analizat prin cromatografie de gel. S-a găsit că viteza de saponificare a uleiului trigliceridic este mai mare în prezenţa săpunurilor acizilor rezinici decît în prezenţa săpunurilor acizilor graşi. Aceste rezultate se explică prin proprietăţi de fază diferite ale celor două feluri de săpunuri. Deşi rezultatele obţinute sînt dificil de aplicat direct la procesul industrial de fierbere alcalină, unele dintre aspectele elucidate sînt relevante pentru desfăşurarea acestui proces.

LJUSBERG-WAHREN, H. şi JOHNSSON,. L, Fat Sci. Technol., 91, nr. 11, noiem. 1989, p. 456.

I.A.

Influenţa anumitor agenţi de complexare hidrotropi asupra solubilizării de Allopurinol. Avînd în vedere că Allopurinol, (1H-pirazol) [3,4-d] pirimidin-4-ol), este relativ insolubil în apă (solubilitatea = 0,78 mg/ml) s-a adoptat modificarea solubilităţii acestuia printr-o tehnică de formare de promedicament. Polietilenglicolii, utilizaţi ca baze de supozitoare, au mărit solubilitatea Allopurinolului datorită complexării dintre medicament şi respectivele baze. Pe baza acestor rezultate s-a adoptat o tehnică de solubilizare de complexare şi hidrotropă. Fiecare din agenţii utilizaţi (salicilatul de sodiu, benzoatul de sodiu şi nicotinamida) au mărit solubilitatea, în mediu apos, a Allopurinolului, de 15 ori în cazul primului şi de 10 ori în cazul celui de al doilea. Prin studiile efectuate (în UV, în IR, cromatografie în strat subţire şi electrice) s-a ajuns la concluzia că aceşti agenţi de complexare hidrotropi formează complecşi cu Allopurinolul prin legături de hidrogen. După efectul anumitor agenţi hidrotropi asupra solubilităţii Allopurinolului în apă şi *p*H-ul respectiv reiese că puterea de solubilizare este o expresie eficientă de indicaţie a solubilităţii în apă a Allopurinolului, pe baza raportului 1 mol de medicament/1 mol de agent de solubilizare. Dintre agenţii utilizaţi, cel mai bun s-a constatat a fi salicilatul de sodiu. Activitatea maximă s-a atins la o concentraţie de 30% salicilat de sodiu, 40% benzoat de sodiu şi 20% nicotinamidă.

HAMZA, Y. E. şi KATA, M., Pharm. Ind., 51, nr. 10, oct., 1989, p. 1 159.
M.M.

Studiul distribuţiei unor cantităţi mici de ingrediente active în granule produse prin cea mai nouă aparatură. Granularea de mare viteză a devenit o metodă generală utilizată în industria farmaceutică, indicată ca metodă posibilă pentru determinarea multor parametri ai procesului. Amestecurile de amidon, lactoză şi zahăr s-au granulat prin curent de mare viteză, încît conţinutul de gelatină a variat între 1,4 şi 3,8%, iar cel de apă între 6,5 şi 15,2%. Ca model de ingredient activ s-a utilizat clorura de sodiu dizolvată într-o soluţie de gelatină. Perioada de amestecare a variat între 1 şi 6 min, mărimea porţiei fiind cuprinsă între 5,2 şi 10,6 kg. După uscarea fluidului, granulele au fost fracţionate şi conţinutul sării s-a determinat prin conductometrie. Distribuţia mărimii particulelor şi a conţinutului de sare, în cea mai mare măsură, a depins de conţinutul în apă din faza de amestecare a stratului de mare viteză; valoarea optimă a fost de 11,2% apă. Modelul propus s-a dovedit satisfăcător pentru datele de omogenitate ale granulelor, cu mici cantităţi de ingrediente active, preparate prin procesul clasic de granulare rapidă. Clorura de sodiu dizolvată în gelatină a servit în mod favorabil atît la omogenizarea micilor cantităţi de ingredient activ cît şi ca un bun indicator al distribuţiei gelatinei. Dacă se are în vedere extraordinarele avantaje ale granulării de mare viteză, în cazul preparărilor cu mici cantităţi de ingrediente active, omogenitatea trebuie controlată sistematic. Aceasta poate fi influenţată în mod pozitiv prin optimizarea caracteristicilor aparaturii şi proporţionarea substanţelor care sînt prezente în faza de omogenizare.

NAGYKÁLDI, A. şi RACZ, I., Pharm. Ind., 51, nr. 10, oct., 1989, p. 1 171.
M.M.

Hidrolizatele de colagen ca substanţe auxiliare farmaceutice; II. Dintre polimerii utilizaţi în general în domeniul farmaceutic, numai colagenul determină o creştere minoră a viscozităţii soluţiilor apoase, dar şi cea mai redusă tensiune de suprafaţă. Ambele efecte sînt necesare din punct de vedere galenic în privinţa obţinerii unor comprimate cu dezagregare rapidă, în special datorită faptului că este disponibil numai un mic număr de polimeri adjuvanţi cu o masă moleculară $< 40\,000$ D. Utilizîndu-se o aparatură cu difuzie de lumină laser, s-a pus în evidenţă o medie a gamei masei moleculare de 4 800 D pentru tipul de polimeri cu catenă scurtă şi de 18 000 D pentru tipul de polimeri cu catenă lungă. Nu s-a constatat nici o tendinţă de asociere în soluţiile apoase.

VON NÜRBERG, E. şi KUTZ, G., Pharm. Ind., 51, nr. 9, sept., 1989, p. 1 037.
M.M.

Examinarea comprimatelor preparate cu celuloză microcristalină. II. Prin examinarea, cu ajutorul microscopului electronic, a comprimatelor de fenobarbiton şi de piridinolcarbamat s-a constat că microceluloza microcristalină, Avicel PH 101, le afectează în diferite moduri. Avicelul măreşte rezistenţa mecanică şi efectul de dezagregare fără utilizarea altui ingredient, determinată în primul rînd prin compresibilitatea medicamentelor. Analizîndu-se studiile de compresabilitate a celor două medicamente, s-a constatat că prezintă compresabilitate şi moduri de agregare a cristalelor, diferite. Se reprezintă suprafaţa de rupere a cristalelor la diferite forţe de comprimare, în cazul ambelor feluri de comprimate. S-a comparat timpul de dezagregare în cazul unor comprimate cu un conţinut de Avicel de 20%, constatîndu-se că la o rezistenţă de rupere de 10 şi 15 kN tabletele de fenobarbiton nu s-au dezintegrat în timp de o oră, în timp ce în cazul celor de piridinolcarbamat, timpul de dezagregare a fost de 1 min. Avicel se comprimă în mod neted pe fenobarbiton. În prezenţa apei, prin preluarea acesteia de către Avicel, comprimatele se dezagregă în scurt timp. În cazul aproape tuturor formelor isodimensionale de cristale de piridinolcarbamat comprimate cu Avicel, deformarea scade, formîndu-se numai un mic volum de agregate de cristale. Comprimatele conţinînd piridinolcarbamat şi Avicel, tratate cu apă, s-au dezagregat în particulele lor originale, ca legături unde au loc agregările de cristale, în final.

PINTYE-HÓDI, K., SZABO-REVÉSZ, P., MISETA, M., SELMECZI, B., Pharm. Ind., 50, nr. 10, oct., 1989, p. 1 156.
M.M.

Stabilizarea suspensiilor prin adiţia simultană de polimeri şi săruri de peptizare. Iniţial s-au examinat posibilităţile de stabilizare fizică a suspensiilor apoase de trisilicat de magneziu şi sulfaguanidină, prin floculare într-un vehicul structural. În acest scop s-au studiat cîteva săruri de peptizare şi trei eteri de celuloză diferiţi. S-au aplicat o serie de procedee de determinare a polimerului adsorbit pe faza solidă şi s-au configurat izotermele de adsorbţie. Alura acestor izoterme ar trebui să fie corelată cu comportarea la sedimentare şi floculare a formulelor de fabricaţie a suspensiilor corespunzătoare. Rezultatele floculării controlate a suspensiei de trisilicat de magneziu cu diferite săruri de peptizare (tartrat de sodiu, acetat de potasiu, clorură de magneziu) au confirmat teoria efectului asupra stratului dublu electric. Într-o etapă următoare s-a analizat, în cadrul unor serii de teste, stabilizarea viscozimetrică a floculatelor formate, constatîndu-se că în cazul în care macromoleculele s-au combinat în concentraţii în creştere cu suspensiile floculate electrolitic, a rămas o agregare numai la concentraţii de polimer foarte mici şi total neînsemnate din punct de vedere viscozimetric. Vehiculele structurale totuşi prezentînd calităţi pseudoplastice în concentraţii în polimer de 0,5—1% au produs sedimente de floculare cu o comportare de resuspensie redusă şi un sediment crescînd lent de la baza cilindrului în sus.

FRITZ, A. şi RICHE, J., Pharm. Ind., 51, nr. 10, oct., 1989, p. 1 150.
M.M.

Efectul stocării asupra comprimatelor conţinînd dispersii solide de furosemid — PVP. Avîndu-se în vedere că una din problemele principale ale sistemelor de dispersie solidă constă în modificările proprietăţilor fizice ale formelor finite în legătură cu data la care au fost obţinute respectivele dispersii, s-a investigat stabilitatea unor comprimate preparate pe bază de sisteme de dispersie solidă furosemid-polivinilpirolidonă, în timpul stocării. Comprimatele obţinute s-au stocat în condiţii de umidităţi relative diferite (RH) (30%, 50% şi 75% RH), la temperatura ambiantă, timp de 24 de săptămîni, şi s-au determinat o serie de proprietăţi ale acestora, ca: rezistenţa la rupere, timpul de dezagregare, caracteristica de dizolvare, porozitatea şi conţinutul în principiu activ. Cu excepţia stocării la o umiditate relativ mare (75% RH),

proprietăţile comprimatelor nu au fost afectate de îmbătrînirea probelor. Totuşi, la un RH de 75%, s-au modificat numai rezistenţa la rupere şi timpul de dezagregare, menţinîndu-se celelalte proprietăţi în mod satisfăcător. În alte condiţii, comprimatele nu au prezentat modificarea rezistenţei lor mecanice, a timpului de dezagregare şi parametrilor de dizolvare, precum nici a conţinutului în principiu activ medicamentos. Sînt prezentate efectele umidităţii relative asupra diferitelor proprietăţi ale comprimatelor: rezistenţa la rupere, timpul de dezagregare, parametrii de dizolvare, valorile greutăţii, volumului şi porozităţii, ca şi stabilitatea comprimatelor cu furosemid-polivinilpirolidonă, dispersate solid, în funcţie de condiţiile de stocare.

AKBUGA, J. şi GÜRSOY, A., Pharm. Ind., 51, nr. 9, sept. 1989, p. 1046.

M.M.

DIVERSE

Comparaţie între sudura cu fascicul laser şi cea cu fascicul de electroni. Pentru a putea face o comparaţie între cele două tipuri de sudură — cu fascicul de electroni şi cu fascicul laser — în articol se discută principiul obţinerii fasciculului, conducerea fasciculului, procesul de sudură, domeniul de aplicare şi de productivitate, instalaţiile industriale de sudură şi limitările tehnologiilor de sudură cu fascicul, pentru fiecare din aceste două tipuri de sudură. Un tabel detaliat prezintă caracteristicele celor două procedee, astfel încît o apreciere comparativă devine posibilă.

ANDERL, P., Chem.-Ing.-Tech., 61, nr. 10, oct. 1989, p. 767.

E.B.

Filme de Bi—Sr—Ca—Cu—O pe siliciu supraconductoare la temperaturi ridicate. Se descrie realizarea de filme subţiri Bi—Sr—Ca—Cu—O pe substrat de siliciu, supraconductoare la temperaturi ridicate — problemă ce prezintă importanţă deosebită în confecţionarea de elemente constructive pentru articole microelectronice. S-a folosit tehnica depunerii din plasmă indusă cu laser (LPDV). Se descriu în mod detaliat parametrii de lucru. La temperatura ambiantă s-au realizat filme amorfe, omogene, de grosime 300—800 nm, în timp ce la temperatura substratului de 450°C s-au obţinut filme din cristale fine, de culoare maro. În final este necesară o scurtă încălzire la 880°C, urmată de răcire lentă în aer, pentru a realiza filme cu supraconductibilitatea dorită. Cercetarea efectuată a demonstrat că metoda LPDV a putut fi aplicată cu succes pentru realizarea filmelor subţiri supraconductoare la temperaturi ridicate, pe suporturi din monocristale de siliciu.

BECKER, S., DIETZE, H.-J. şi HENNIG, K., Z. Chem., 29, nr. 10, oct. 1989, p. 384.

I.A.

O nouă metodă pentru determinarea coeficienţilor de permeaţie a grupărilor funcţionale utilizînd membrane de tip vezică. Au fost evaluaţi coeficienţii de permeaţie IIp pentru 15 grupări funcţionale cu ajutorul membranelor model vezică din dihexadecilfosfat. Excelenta corelaţie găsită între aceşti coeficienţi de permeaţie IIp şi coeficienţii de partiţie măsuraţi în sistemul octanol-apă, pe de o parte, şi simplitatea noii tehnici de evaluare a coeficienţilor IIp, pe de altă parte, permit utilizarea acestora în studii asupra relaţiei structură-activitate şi pentru măsurători de hidrofobicitate.

KRAUS, J.-L., MICHEAU, S. şi PERNICE, P., Can. J. Chem., 67, nr. 10 oct. 1989, p. 1 606.

T.S.

Fermentarea piruvatului cu Clostridium acetobutylicum. Din rezultatele cercetărilor efectuate s-a tras concluzia că în cazul efectuării fermentării cu Clostridium acetobutylicum ATCC 824, utilizînd piruvatul ca singură sursă de carbon, se obţin ca produse finite preponderent acetatul şi butiratul. Activităţile kinazelor de acetat şi butirat au fost mai ridicate în cazul celulelor ce au fost crescute în prezenţă de piruvat, în comparaţie cu cele crescute în prezenţă de glucoză în timp ce nivelul decarboxilazei de acetoacetat, o enzimă implicată în formarea solventului, a fost mai scăzut. Activităţile dehidrogenazei de gliceraldehidă-3-fosfat au fost similare în cazul celulelor crescute în medii de piruvat şi glucoză. Transferul C. acetobutylicum din mediul de piruvat în cel de glucoză sugerează că piruvatul inhibă „solventogeneza". Această cercetare s-a efectuat în cadrul studiului biochimiei fermentării aceton-butanolice, piruvatul reprezentînd un intermediar în fermentarea glucozei cu C. acetobutylicum.

JANATI-IDRISSI, R., JUNELLES, A.-M., EL KANOUNI, A. PETIT-DEMANGE, H. şi GAY, R., Biochem. Cell. Biol., 67, oct. 1989, p. 735

I.A.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Nelia Mihăilă (redactor şef), Victoria Antoniu (secretar principal de redacţie) Magdalena Georgescu (redactor de rubrică)

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12-202, telefon 37.25.93, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.A.P.P.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 38 53 55 sau 37 65 00 int. 148; cont virament 30.14.1.05.01 B.N. Română, filiala sectorului IV. Abonamente comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

REVISTA DE CHIMIE

- publicaţie lunară de specialitate, conţinînd articole, şi scurte comunicări din toate domeniile chimiei
- cuprinde rezumate ale articolelor în limbile engleză şi rusă
- aflată pe masa de lucru a oricărui specialist din domeniu
- difuzată în peste 20 de ţări ale lumii

OFERĂ TUTUROR
CELOR INTERESAŢI

posibilitatea de a insera în paginile sale

RECLAME

pentru orice fel de activitate, pe baza materialelor clienţilor sau a propunerilor de machetare ale ofertantului. În acest scop vă puteţi adresa redacţiei la:

Calea Plevnei, nr. 139, Sector 6,
77131 Bucureşti — România
● CP 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Telefon 37.25.93

Abonamentele pentru străinătate se pot face prin *Rompresfilatelia*, Serviciul Export-Import, Calea Griviţei nr. 64—66, Bucureşti — România, CP 12-202, telex 10376 prsfir

- specialized monthly magazine, contains papers and short communications in all the domains of chemistry
- includes abstracts of papers in English, and Russian
- to be found on the desk of any specialist in the field
- distributed in over 20 countries worldwide

OFFERS TO ALL
THOSE WHO ARE INTERESTED

the opportunity to insert in its pages

ADVERTISEMENTS

for any kind of activity, customdesigned or based on proposals made by the tenderer. For this purpose, please contact our editorial office:

139, Calea Plevnei, Sector 6, 77131
Bucharest — Romania
POB ● 12-202 ● Telex 10944 ichim
● Phone 37.25.93

Subscriptions for abroad through: *Rompresfilatelia*, Export-Import Dept., 64/66, Calea Griviţei, Bucharest — Romania, POB 12-202, telex 10376 prsfir.

Revista noastră vă mulţumeşte anticipat pentru nota de prospeţime pe care i-o vor conferi reclamele dvs. şi speră să vă fie de un real folos în campaniile dvs. publicitare !

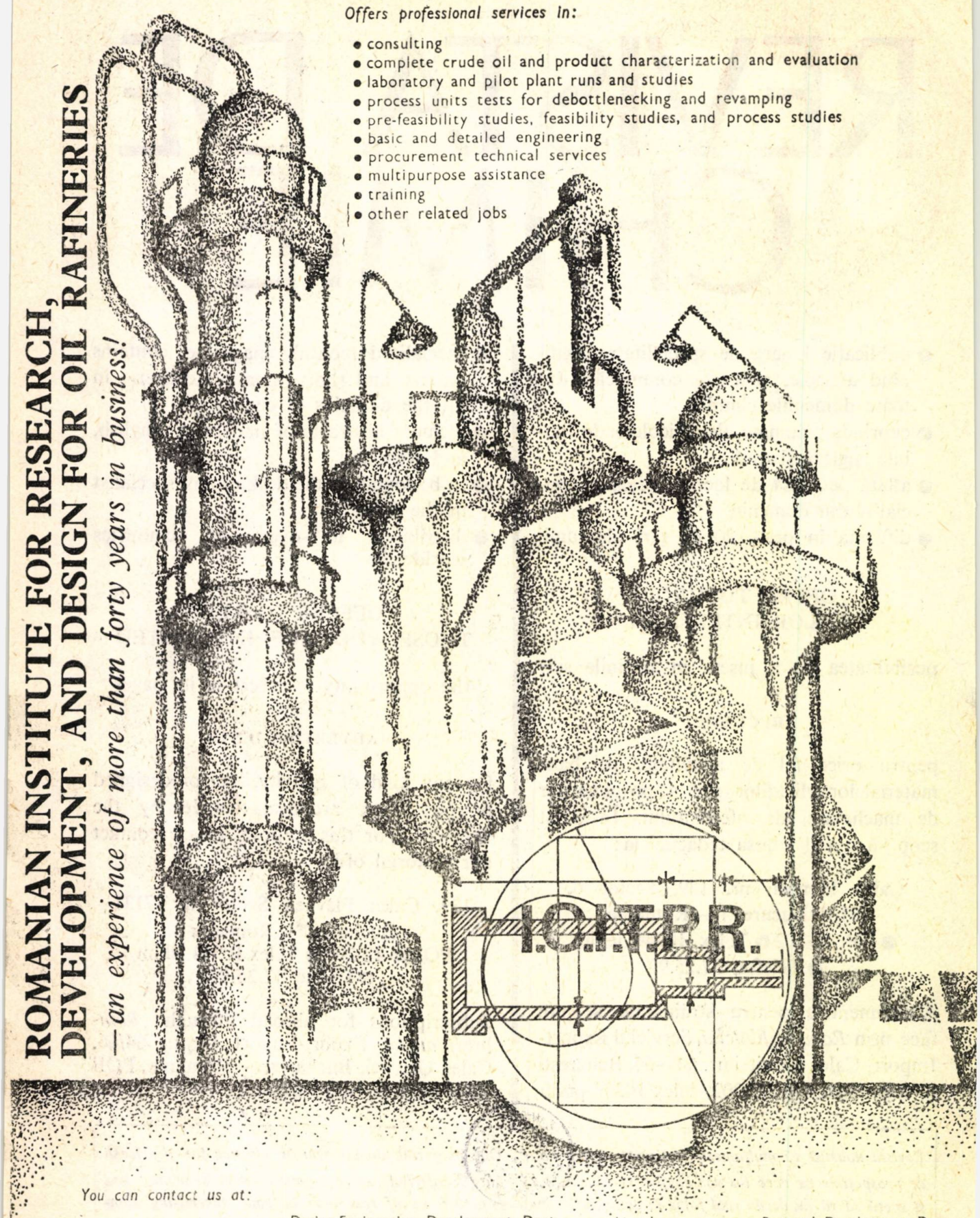
Our magazine thanks you in advance for the fresh note conferred on by your advertisements, and hopes to be of real help in your advertising campaigns !

ROMANIAN INSTITUTE FOR RESEARCH, DEVELOPMENT, AND DESIGN FOR OIL RAFINERIES

— an experience of more than forty years in business!

Offers professional services in:

- consulting
- complete crude oil and product characterization and evaluation
- laboratory and pilot plant runs and studies
- process units tests for debottlenecking and revamping
- pre-feasibility studies, feasibility studies, and process studies
- basic and detailed engineering
- procurement technical services
- multipurpose assistance
- training
- other related jobs



You can contact us at:

Design-Engineering Development Dept.
297 Republicii Avenue
2000 Ploiești — Romania
Phone: 971/35111

Research-Development Dept.
18 Diligenței Street
2000 Ploiești — Romania
Phone: 971/45151

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RANGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

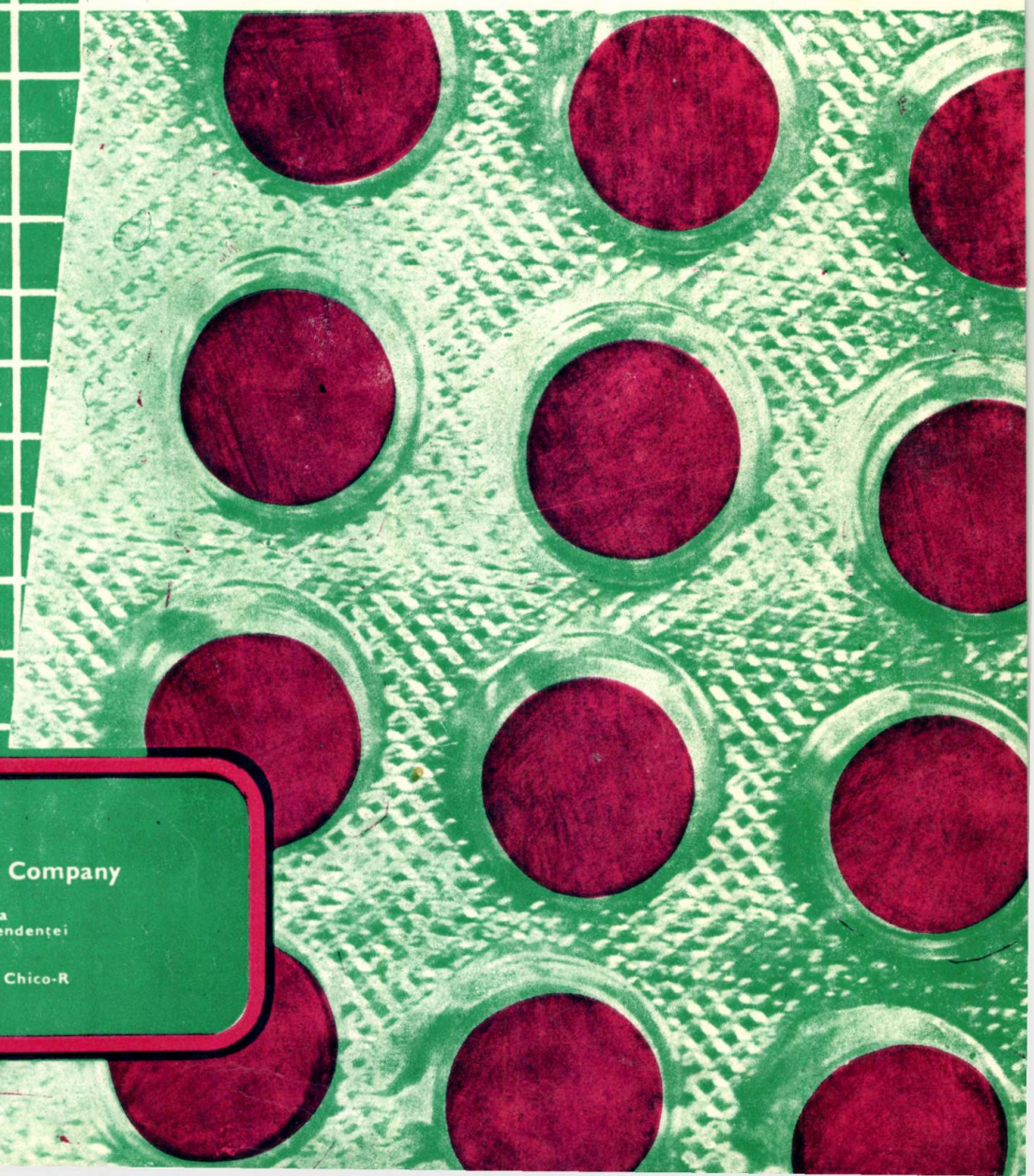
Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52. ● Telex: 11184/11697 Danex-R

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN VORLD-WIDE

1991 MAR 2 7

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85